



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências
2016

**OSVALDO JORGE
BRITO RUPIAS**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA,
GEOQUÍMICA E TECNOLÓGICA DE ARGILAS
DE CAFUMPE - MOÇAMBIQUE**



Universidade de Aveiro
2016

Departamento de Geociências

**OSVALDO JORGE
BRITO RUIAS**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA,
GEOQUÍMICA E TECNOLÓGICA DE ARGILAS
DE CAFUMPE - MOÇAMBIQUE**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Engenharia Geológica, Ramo de Recursos Geológicos, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

O Júri

Presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Eduardo Jorge Marques de Oliveira Ferraz (Arguente)

Professor Adjunto Convidado do Instituto Politécnico de Tomar

Prof. Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha (Orientador)

Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à memória da minha mãe.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociência da Universidade de Aveiro, pelo apoio incansável e disponibilidade concedida durante o período da realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Eduardo Ferreira da Silva e à Doutora Rute Coimbra pela ajuda na análise estatística.

À Mestre Denise Terroso, técnica responsável do Laboratório de Materiais do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro pela orientação nas actividades laboratoriais.

Ao Engenheiro João Ribeiro, Técnico de informática do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro pela ajuda na produção de mapas Geológicos da área de estudo.

À Mestre Cristiana Costa, estudante de doutoramento em Geociências na Universidade de Aveiro, pelo apoio na realização de ensaios laboratoriais.

Agradeço ainda a Universidade Pedagógica (Delegação da Beira) pelo apoio financeiro para a concretização deste curso.

Aos proprietários da Fábrica de Cerâmica de Villa Pery (Cafumpe) pela facilidade que concederam durante a colheita das amostras.

À minha mulher que soube confiar, acreditar e suportar a minha ausência por longo período e pelo carinho e apoio incondicional sempre disponibilizado.

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio e incentivo, tornando possível a realização deste trabalho.

A todos os que direta ou indiretamente me apoiaram durante a realização do presente trabalho vai um especial agradecimento.

Palavras – Chave: Argilas, Caulino, Minerais Argilosos, depósito de Cafumpe, Cerâmica.

Resumo

A caracterização das matérias-primas argilosas da região de Cafumpe constitui matéria de interesse para a geologia nacional, quer do ponto de vista científico quer aplicado à indústria cerâmica ou para áreas afins.

O presente trabalho pretende contribuir para essa caracterização através dos estudos dos depósitos argilosos residuais do Cafumpe. Por forma a cumprir esse objectivo, foram seleccionados e amostrados níveis argilosos no depósito estudado e foram submetidos a diversos ensaios laboratoriais.

Os métodos usados para a caracterização das amostras em termos tecnológicos foram: análise granulométrica, abrasão e índice de abrasividade, limites de consistência, tempos de arrefecimento, superfície específica, capacidade troca catiónica e os respectivos catiões de troca, análise mineralógica por difração de Raios X em agregados orientados ($<2\mu\text{m}$) e em agregados não orientados ($<63\mu\text{m}$), análise química (elementos maiores e menores) por fluorescência de Raios X e expansibilidade. Os resultados obtidos foram submetidos a análise estatística univariada, bivariada e multivariada através da análise de componentes principais.

Os resultados revelaram que as argilas são muito plásticas apesar de apresentarem elevadas quantidades de quartzo e filossilicatos, sendo a associação mineralógica argilosa predominantemente constituída por caulinite, seguida de ilite e esmectite; como minerais acessórios abundam óxidos e hidróxidos de ferro como goethite, hematite, magnetite-maghemite; constata-se uma ausência de feldspato o que indica um elevado estado e alteração da rocha-mãe.

Os resultados das análises químicas evidenciaram a forte presença de sílica (SiO_2), Alumínio (Al_2O_3) e Ferro (Fe_2O_3), reflexo da predominância do quartzo e dos filossilicatos. O estudo geoquímico possibilitou inferir a origem dos depósitos como o resultado da forte meteorização química.

Como conclusão constatou-se que as argilas deste depósito poderão eventualmente ser aplicadas para a produção de tijolos cerâmicos; porém para a produção de telha necessitam de uma apurada classificação e beneficiação com vista, nomeadamente, à redução do quartzo.

Keywords: Clays, clay minerals, deposit Cafumpe Ceramics.

Abstract

The characterization of clayey row materials of Cafumpe region is a matter of interest to the national geology and either the scientific point of view of applied industry or related areas.

The present work aims to contribute to this characterization through studies of residual deposits of cafumpe clayey. In order to achieve this goal some sampled clay level were selected in the studied deposit and were subjected to several laboratory tests.

The methods used for the characterization of samples in technological terms were granulometric analysis, abrasion and index of abrasiveness, limits of consistency, cooling times, specific surfaces, exchanges cationic capacity and their cation exchange, mineralogical analysis by diffractions of X Rays in oriented aggregates and in non oriented aggregates, chemical analysis (major and minor elements) by X Ray fluorescence and expansibility. The result had been submitted to the univariate, bivariate and multivariate statistic through the Principal Component Analysis.

The result shows that clay are very plastic deposit having high amounts of quartz, phyllosilicate being the predominate clay mineralogical association formed by kaolinite followed by illite and smectite minerals as accessories abound oxides and hydroxides of iron as goethite, hematite, magnetite-maghemite shown an absence of feldspar which indicates a high state and changes of bedrock.

The results of all the chemical analysis show strong presence of silica (SiO_2), aluminum (Al_2O_3) and iron (Fe_2O_3), reflection predominance of quartz and phyllosilicates. The geochemical study possible to inferred the origin of the deposits as the result of the strong chemical weathering.

A conclusion found that the clay of this deposit can optionally be applied to the production of the ceramic bricks but to put on tile production require an accurate classification and improvement with particular reference to the quartz reduction.

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract	V
Índice	VII
Índice de Figuras	XI

CAPÍTULO I:	1
--------------------------	----------

INTRODUÇÃO	1
-------------------------	----------

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. Objectivos do trabalho	4
1.1.1. Geral	4
1.1.2. Específicos	4
1.2. Estrutura do Trabalho	4

CAPÍTULO II:	7
---------------------------	----------

ARGILAS E MINERAIS ARGILOSOS: CONCEITOS E CARACTERIZAÇÃO	7
---	----------

2. ARGILAS E MINERAIS ARGILOSOS: CONCEITOS E CARACTERIZAÇÃO	9
2.1. Conceito de Argila	9
2.2. Materiais Argilosos	9
2.3. Composição Mineralógica e Química das Argilas	10
2.4. Caracterização dos Principais Minerais Argilosos	14
2.4.1. Grupo da Caulinite	14
2.4.2. Grupo da Illite ou das Micas	16
2.4.3. Grupo das Esmectites	17
2.5. Geologia das Argilas	19
2.6. Considerações Gerais sobre Depósitos Argilosos	20

CAPÍTULO III	25
---------------------------	-----------

ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO	25
3. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO	27
3.1. Enquadramento Geográfico de Moçambique	27
3.1.1. Enquadramento Geográfico de Gondola	28
3.1.2. Localização da Área de estudo.....	30
3.1.3. Clima	30
3.2. Enquadramento Geológico	31
3.2.1. Generalidades.....	31
3.2.2. Cratão do Zimbabwe	34
3.2.3. Breve Caracterização Geotectónica e Geológica de Moçambique	37
3.2.4. Geologia da área de estudo	41
 CAPÍTULO IV:.....	43
MATERIAIS E MÉTODOS	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1. Colheita de Amostras	45
4.2. Caracterização do Depósito.....	46
4.3. Preparação das Amostras	50
4.3.1. Separação Granulométrica por Peneiramento Via Húmida.....	53
4.3.2. Separação Granulométrica por Sedimentação	54
4.4. Superfície Específica	57
4.4.1. BET.....	58
4.5. Análise Mineralógica e Química	60
4.5.1. A Técnica de Difração de Raios X.....	60
4.5.1.1. Princípio de Funcionamento da Técnica de Difracção de Raios X	61
4.5.1.2. Análise de Agregados Não Orientados (ANO)	65
4.5.1.3. Análise de Agregados Orientados (AO)	65
4.5.1.4. Análises Semi-Quantitativas	67
4.5.2. A Técnica de Fluorescência de Raios X.....	68
4.5.2.2. Procedimento Experimental para a Execução de um Disco Fundido:	72
4.5.2.3. Procedimento Experimental para a Execução de um Disco Prensado:.....	72
4.5.2.4. Perda ao Rubro (PR)	73

4.6. Capacidade de Troca Catiônica	75
4.7. Abrasão e Índice de Abrasividade	78
4.8. Limites de Consistência	80
4.8.1. Limite de Liquidez pelo Método de “Fall cone test”	81
4.8.2. Limite de Plasticidade	82
3.8.3. Índice de Plasticidade	83
4.9. Expansibilidade	84
4.10. Tempo de Arrefecimento	87
4.11. Análise Estatística.....	88
4.11.1. Análise de Componentes Principais (ACP)	89
 CAPÍTULO V:	91
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	91
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	93
5.1. Análise Granulométrica	93
5.2. Superfície Específica	95
5.3. Análise Mineralógica por Difração de Raios X.....	96
5.4. Análises Químicas por Fluorescência de Raios X.....	103
5.4.1. Análise da Intensidade de Meteorização	107
5.5. Capacidade de Troca Catiônica e Cátions de Troca	110
5.6. Abrasão e Índice de Abrasividade	112
5.7. Limites de Consistência	113
5.8. Expansibilidade	114
5.9. Tempo de Arrefecimento	116
5.10. Análise Estatística.....	117
5.10.1. Análise Estatística Descritiva dos Ensaios Tecnológicos.....	117
5.10.2. Análise Estatística Descritiva dos Ensaios Mineralógicos	118
5.10.3. Análise Estatística Descritiva dos Ensaios Químicos	120
5.10.4. Correlação	122
5.10.5. Análise de Componentes Principais	125
5.10.5.1. Análise de Componentes Principais dos Ensaios Tecnológicos e Mineralógicos	125

5.10.5.2. Análise dos Componentes Principais dos Ensaios Tecnológicos e Químicos ..	127
5.10.5.3. Análise dos Componentes Principais das Variáveis Seleccionadas	129
CAPÍTULO VI:.....	133
CONCLUSÕES	133
6. CONCLUSÕES	135
BIBLIOGRAFIA.....	137
ANEXOS	143
ANEXO I: Análise do limite de liquidez	145
ANEXO II: Abrasão e índice de abrasividade	147
ANEXO III: Difractogramas da fracção <2 µm.....	148

Índice de Figuras

Figura 1: Representação esquemática da unidade estrutural, em cima: tetraédro à esquerda e folha tetraédrica à direita; em baixo: octaedro à esquerda, e folha octaédrica à direita (adaptado de Carvalho, 2005).....	11
Figura 2: Água de adsorção ou higroscópica (H_2O); água de hidroxilação ou de estrutura (OH); água de absorção ou de hidratação (H_2O) (adaptado de Carvalho, 2005).	12
Figura 3: Modelo da camada estrutural da caulinite (adaptado de Carvalho, 2005)	14
Figura 4: Modelo estrutural esquemático da Illite (adaptado de Carvalho, 2005).	16
Figura 5: Modelo da camada estrutural das Esmeclites (adaptado de Carvalho, 2005)	18
Figura 6: Classificação de argila para uso cerâmico com base na cor após queima a 950° C, 1250° C e 1450° C (adaptado de Meira, 2001).....	23
Figura 7: Localização geográfica de Moçambique.....	28
Figura 8: Localização Geográfica do distrito de Gondola	29
Figura 9: Fotografia aérea do depósito de argila de cafumpe (Fonte: Google earth).	30
Figura 10: Os cratões da África Austral, rodeados por cinturões móveis altamente metamorfizados que representam zonas lineares de metassomatismo e metamorfismo de grau elevado (adaptado de D'Orey, 1978).....	35
Figura 11: As grandes divisões geológicas de Moçambique (adaptado de Vasconcelos, 2014).....	39
Figura 12: Terrenos precâmbrios de Moçambique. 1. Falha; 2. Falha normal; 3. Limites entre terrenos; 4. Cavalcamento; 5. Zona de cisalhamento; a. Cratão; b. Gondwana Este; c. Gondwana Oeste; d. Gondwana Sul; LTB. Cinturão do Lúrio; SSZ. Zona de Cisalhamento de Sanângoé; NMS. Cisalhamento de Namama; TS. Suite de Tete (adaptado de Vasconcelos, 2014).....	41
Figura 13: Mapa geológico da área de estudo.....	42
Figura 14: Extrato da carta cartográfica na escala 1/250000 mostrando a localização da amostragem.	45
Figura 15: Localização dos pontos de amostragem (Imagem de satélite obtida do Google earth)	46
Figura 16: Frente ativa de exploração de argilas com alternância de bancadas areia-siltítico-argilosas vermelhas, amarelas e cinzentas.....	47
Figura 17: Frente ativa de exploração de argilas com bancadas homogêneas e plásticas.	48
Figura 18: Afloramento com faixas de níveis conglomerático (Amostra A4).	49
Figura 19: Afloramento em pormenor que representa um dos pontos de amostragem (Amostra A5).	49
Figura 20: Pormenor da recolha da amostra	50
Figura 21: Fluxograma de tratamento laboratorial das amostras.	52
Figura 22: Etapas do processo de separação a) agitação mecânica, b) separação com peneiro de 63 μm	53
Figura 23: Etapas de separação granulométrica por sedimentação a) provetas com suspensão em repouso, b) separação da fração <2 μm por sifonação.....	57
Figura 24: Cálculo da superfície específica de partículas de forma geométrica simples e dimensões correspondentes a areias e argilas (adaptado de Silva, 2013)	59
Figura 25: Derivação da Lei de Bragg usando a geometria da reflexão e aplicando-se trigonometria (adaptado de Carvalho, 2005).	62
Figura 26: Esquema de um difractómetro de fonte linear.....	62
Figura 27: Esquema de um difractograma que se pode obter se a amostra fosse constituída pelos espécimes na figura em caixa; mostra as fases presentes (pela posição dos picos); a concentração das fases (pela altura dos picos); conteúdo amorfo (background).	63
Figura 28: Difractómetro usado para a Difração de Raios X.....	64

Figura 29: a) Introdução da amostra no amostrador, b) equipamentos internos do difractómetro, c) Introdução do amostrador no difractómetro.....	64
Figura 30: Lâminas com suspensões diluídas usadas para a obtenção de agregados orientados	66
Figura 31: Esquema de um espectrómetro de Raios X.....	69
Figura 32: Princípio da Fluorescência de Raios X	70
Figura 33: Aparelho usado para a Fluorescência de Raios X.	73
Figura 34: Mufla – “Carbolite Furnaces”	74
Figura 35: Determinação da capacidade de troca catiónica, a) saturação da amostra em acetato de amónio, b) filtração mistura, c) processo de destilação, d) titulação da solução antes do ponto de viragem (azul), e) Titulação no ponto da viragem (verde), f) titulação depois do ponto da viragem (amarelo).	77
Figura 36: a) Rede com a fita vermelha antes do uso no aparelho, b) abrasivómetro em funcionamento, c) rede com a fita vermelha desgastada depois do uso.	79
Figura 37: a) Amostra humedecida durante 24 horas, b) execução do limite de liquidez com aparelho fall cone test, c) porção retirada para pesagem e secagem.	82
Figura 38: Determinação do limite de plasticidade, a) preparação de cilindros b) cilindros pesados em vidro de relógio.	83
Figura 39: Determinação da expansibilidade a) Conjunto de equipamento usados no ensaio, b) Ensaio expansibilidade em curso.	86
Figura 40: Determinação do tempo de arrefecimento	88
Figura 41: Gráfico de colunas empilhadas.....	94
Figura 42: Projecção das amostras no diagrama proposto pela Soil Survey Staff.	94
Figura 43: Resultados do ensaio da superfície específica.....	95
Figura 44: Difractogramas das fracções constituída por partículas com d.e.e. < 63 µm.	97
Figura 45: Resultados da análise qualitativa e semi-quantitativa dos difractogramas correspondentes à fracção <63µm das argilas amostradas.	98
Figura 46: Difractogramas das fracções constituída por partículas com d.e.e.< 2 µm da amostra natural.	100
Figura 47: Resultados da análise dos difractogramas correspondentes à fracção < 2µm das amostras em estudo.....	102
Figura 48: Valores de Índice Químico de alteração	107
Figura 49: Diagrama triangular de índice de alteração química.....	108
Figura 50: Classificação das rochas sedimentares detríticas.....	109
Figura 51: Resultados da Capacidade de Troca Catiónica.....	110
Figura 52: Resultado dos catiões de troca no gráfico de colunas empilhadas	111
Figura 53: Resultados de Abrasão e Índice de Abrasividade.....	112
Figura 54: Projecção das amostras estudadas no diagrama de Casagrande, modificado por Gippini (1969). A-óptimo, B- adequado (Adaptado de Gomes, 2002).	114
Figura 55: Resultados de ensaios de expansibilidade em colunas agrupadas	115
Figura 56: Resultados de ensaios de expansibilidade em colunas agrupadas.	116
Figura 57: Diagrama Boxplot que mostra a distribuição dos valores dos Ensaios Tecnológicos.	118
Figura 58: Diagrama Boxplot que mostra a distribuição dos valores dos Ensaios Mineralógicos.....	119
Figura 59: Diagrama Boxplot que mostra a distribuição dos valores dos Ensaios Químicos.....	121
Figura 60: Projecção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis dos Ensaios Tecnológicos e Mineralógicos (Fator 1 vs Fator 2).....	126
Figura 61: Projecção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis dos Ensaios Tecnológicos e Mineralógicos (Fator 1 vs Fator 3).....	126

Figura 62: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis dos Ensaios Tecnológicos e Químicos (Fator 1 vs Fator 2).....	128
Figura 63: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis dos Ensaios Tecnológicos e Químicos (Fator 1 vs Fator 3).....	128
Figura 64: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis Seleccionadas (Fator 1 vs Fator 2).....	130
Figura 65: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis Seleccionadas (Fator 1 vs Fator 3).....	130

Índice de Tabelas

Tabela 1: Sistemática dos minerais argilosos (Velho, 2005).	13
Tabela 2: Tempos de sedimentação para partículas com d.e.e. < 0,002 mm.	55
Tabela 3: Valores de SE correspondentes às espécies de minerais argilosos mais comuns nas argilas (Gomes, 2002).....	58
Tabela 4: Variação dos valores de d(001) em função do tipo de tratamento (adaptado de Carvalho, 2005)	67
Tabela 5: Poder reflector (PR) dos argilominerais mais comuns na fracção <2 µm, em agregados orientados e glicolados.	67
Tabela 6: Poder reflector (PR) de alguns minerais comuns nas argilas fracção <63µm, pulverizada, em agregado não orientado.	68
Tabela 7: Intruções do ciclo produtivo	71
Tabela 8: Valores de CTC das espécies de minerais argilosos mais comuns em argilas (Gomes, 2002)... ..	76
Tabela 9: Classificação dos solos argilosos quanto à plasticidade (Gomes 2002).	83
Tabela 10: Parâmetros granulométricos das amostras analisadas	93
Tabela 11: Resultados da análise qualitativa e semi-quantitativa dos difractogramas correspondentes à fracção < 63µm das argilas amostradas.	98
Tabela 12: Resultados da análise dos difractogramas correspondentes à fracção < 2µm das amostras em estudo.....	101
Tabela 13: Composição química em elementos maiores das amostras estudadas.....	103
Tabela 14: Análises químicas de elementos traço das argilas estudadas (valores em ppm)	105
Tabela 15: Valores dos Cátions de Troca das amostras em estudo.	111
Tabela 16: Resultados do ensaio de abrasividade	112
Tabela 17: Resultados de limites de consistência.....	113
Tabela 18: Análise estatística descritiva dos Ensaio Tecnológicos	117
Tabela 19: Análise estatística descritiva dos Ensaio Mineralógicos.....	119
Tabela 20: Análise estatística descritiva dos Ensaio Químicos.	120
Tabela 21: Matriz de correlação de Pearson entre as variáveis Tecnológicas, Mineralógicas e Químicas.	124
Tabela 22: Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP e resultados dos valores próprios, percentagem de variância e variância acumulada dos ensaios Tecnológicos e Mineralógicos.....	125
Tabela 23: Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP e resultados dos valores próprios, percentagem de variância e variância acumulada dos Ensaio Tecnológicos e Químicos.	127
Tabela 24: Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP e resultados dos valores próprios, percentagem de variância e variância acumulada das variáveis seleccionadas.	129

Simbologia

DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
µm	Micrómetro
cm	Centímetro
mm	Milímetro
g	Grama
IP	Índice de Plasticidade
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de plasticidade
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
NP	Norma Portuguesa
<i>Et al.</i>	Do latim – “e outros”
<i>Apud</i>	Do latim – “citado por”
%	Porcentagem
°C	Graus Celcius
A	Abrasão
IA	Índice de Abrasividade
Qz	Quartzo
Sm	Esmectite
Il	Ilite
I.C.	Índice de Cristalinidade
Kaol	Caulinite
Phyl	Filossilicatos
Marc	Marcassite
Alun	Alunite
Jar	Jarosite
Ana	Anatase
Oxi/HidFe	Óxidos e Hidróxidos de Ferro
Akag	Akaganeite
Boeh	Boehmite
Bruc	Brucite
M-M	Magnetite-Maghemite
Hem	Hematite
Lep	Lepidocrosite
Goet	Goethite
Fk	Feldspato Potássico
d.e.e.	Diâmetro esférico equivalente
AO	Agregado Orientado
ANO	Agregado não Orientado

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho intitulado “*Caracterização mineralógica, geoquímica e tecnológica de argilas de cafumpe-Moçambique*” realizou-se no âmbito do programa de Mestrado em Engenharia Geológica na Universidade de Aveiro em Portugal, projecto que surgiu através da parceria entre esta Universidade e a Universidade Pedagógica de Moçambique. O trabalho pretende fazer um estudo pormenorizado que visa caracterizar as argilas usadas como matéria prima na fábrica de cerâmica de Villa Pery em Cafumpe, sob ponto de vista mineralógico, químico e tecnológico.

São vários os recursos geológicos disponíveis para que o Homem os processe, e com essa acção, os aplique para seu benefício. Um dos materiais mais amplamente utilizado e difundido em várias indústrias é a argila (Coelho, 2009).

Além disso, a caracterização mais pormenorizada do depósito argiloso de Cafumpe, de que existe escasso, ou quase nenhum, estudo prévio, contribui para um maior conhecimento deste recurso mineral não metálico com numerosas aplicações e essencial para a vida diária de cada um de nós, e com importância para a comunidade científica em geral, visto que (Velho, 2015), as argilas são geomateriais de relevante importância no âmbito dos minerais industriais. Elas fazem parte das histórias das civilizações, acompanharam o homem na estrada da evolução para uma melhor qualidade de vida. Na cerâmica, na escrita, na saúde, na construção de edifícios, no dia-a-dia, as argilas têm contribuído de uma forma muito subtil e eficaz, para a resolução dos desafios tecnológicos que se têm colocado ao homem ao longo dos tempos.

Todavia, Moçambique é caracterizado pela ocorrência de uma grande diversidade geológica (geodiversidade), da qual fazem parte as argilas que constituem um recurso mineral importante por ser o que permite aplicações industriais em maior número e diversidade, em função de certas características específicas da argila ou dos seus depósitos, com carácter excepcional do ponto de vista científico, económico e histórico. Em contrapartida, Moçambique é um país onde a maior parte da população rural vive em habitações precárias, e ainda se depara com falta de infraestrutura pública rural; sendo assim, o presente trabalho constitui uma interessante contribuição para a ciência e para a comunidade na medida em que tentará resolver uma série de

problemas relacionadas com a produção industrial de tijolos e outros materiais cerâmicos, o que permitirá o melhoramento no nível de vida da população e da economia do País.

1.1. Objectivos do trabalho

Os objetivos para a materialização do presente trabalho foram:

1.1.1. Geral

- ✚ Caracterizar as argilas de Cafumpe, do ponto de vista mineralógico, geoquímico tecnológico.

1.1.2. Específicos

- ✚ Identificar os minerais relevantes através do estudo mineralógico da fracção fina ($< 63 \mu\text{m}$) e da fracção argilosa ($< 2 \mu\text{m}$);
- ✚ Avaliar os níveis de alteração química que conduziram à formação de depósito de argilas de cafumpe.
- ✚ Avaliar o potencial interesse das argilas estudadas para aplicação na indústria cerâmica.

1.2. Estrutura do Trabalho

O presente trabalho é constituído por seis capítulos que estão organizados da seguinte forma:

Capítulo 1: Introdução. Neste capítulo faz-se uma breve descrição das motivações e os objectivos que levaram à realização da presente dissertação.

Capítulo 2: Argilas e Minerais Argilosos: Conceito e Caracterização. Neste capítulo apresenta-se uma revisão da literatura sobre as argilas e minerais argilosos assim como uma breve descrição da geologia das argilas.

Capítulo 3: Enquadramento Geográfico e Geológico. Este capítulo inicia-se com o enquadramento geográfico de Moçambique em geral, em seguida da província de Manica e por último do distrito de Gondola onde se localiza o depósito, a que se segue o enquadramento geológico, que se inicia com a descrição das formações geológica da Africa Austral desde as mais antigas até às recentes, em seguida faz-se a descrição da geologia de Moçambique e por último sobre a geologia da zona de estudo. Capítulo 4: Materiais e Métodos. Neste capítulo são descritas as várias técnicas analíticas e ensaios utilizados na caracterização das amostras estudadas.

Capítulo 5: Apresentação e discussão dos resultados. Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos através dos ensaios laboratoriais assim como da análise estatística descritiva, correlações e Análise de Componentes Principais.

Capítulo 6: Conclusões. Neste capítulo apresentam-se as conclusões e as perspectivas para os trabalhos futuros.

CAPÍTULO II:
ARGILAS E MINERAIS ARGILOSOS: CONCEITOS E
CARACTERIZAÇÃO

2. ARGILAS E MINERAIS ARGILOSOS: CONCEITOS E CARACTERIZAÇÃO

2.1. Conceito de Argila

Segundo Gomes (1988), existem vários conceitos de argila, função da formação profissional, técnica, ou científica dos que por ela se interessam. Todavia, é usado como termo petrográfico para designar uma rocha e também como um termo para designar uma faixa de dimensões de partículas na análise mecânica de rochas sedimentares e solos. Como termo petrográfico, é difícil de ser definido precisamente devido a uma grande variedade de materiais que tem sido designado por argilas. De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água (Santos, 1989 e Velho, 2015).

Contudo, Gomes, (1988) define argila como rocha constituída essencialmente por minerais argilosos, podendo conter outros minerais, os minerais não argilosos, além de matéria orgânica e outras impurezas e, caracterizada fisicamente por:

- a) Possuir conteúdo elevado de partículas com d.e.e. $\leq 2\mu\text{m}$;
- b) Quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, torna-se plástica;
- c) Após secagem, torna-se consistente e rígida, e após cozedura a temperatura elevada, se superior a 1000°C , adquire grande dureza.

2.2. Materiais Argilosos

Os materiais argilosos são quaisquer materiais naturais de granulometria fina e de textura terrosa ou argilácea, independentemente de na sua composição os minerais argilosos serem ou não componente essenciais; assim as argilas, argilitos e xistos argilosos são materiais argilosos; os solos podem também considerar-se como materiais argilosos desde que apresentem textura argilosa e um conteúdo elevado de argila.

2.3. Composição Mineralógica e Química das Argilas

Os minerais argilosos são aluminossilicatos hidratados que pertencem ao grupo dos filossilicatos e são os componentes essenciais da argila, sendo responsáveis por propriedades específicas deste produto geológico de ocorrência relativamente comum, tais como: plasticidade, endurecimento após secagem e cozedura, capacidade de troca iónica, capacidade de adsorção e absorção de elementos/compostos inorgânicos e orgânicos, e carga eléctrica globalmente negativa (Gomes, 2002 e Velde, 1992).

Os minerais argilosos podem conter ou não, por troca, outros catiões (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Na^+ , entre os mais comuns) estruturados em camadas paralelas ao plano basal (eixos a e b), numa repetição equidistante de um dado motivo (característico da espécie) ao longo do eixo c. este tipo de organização da estrutura cristalina conferiu-lhes a designação de filossilicatos ou silicatos em folha. Como em todos silicatos, a unidade estrutural basilar é o tetraedro SiO_4^{4-} , isto é, um ião de sílica (Si^{4+}) rodeado por quatro iões de oxigénio (O^{2-}), situados nos vértices de um tetraedro. Os tetraedros SiO_4^{4-} agrupam-se, constituindo redes planares de malha hexagonal, nas quais se verifica a relação $\text{Si}:\text{O}=2:5$ e, daí, o radical Si_2O_5 comum a todos os filossilicatos. A outra unidade estrutural comum aos filossilicatos é o “octaedro de gibbsite”, teoricamente representado por um ião central de alumínio (Al^{3+}) rodeado de seis iões de oxigénio ou de oxidrilos, ocupando os respectivos vértices. Para alguns minerais, esta unidade octaédrica está centrada não por um Al^{3+} , mas sim por um Mg^{2+} , passando a chamar-se “octaedro de brucite”, $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. Os octaedros constituem outras redes, igualmente planares, susceptíveis de se unirem às anteriores. Um mineral argiloso diz-se que tem estrutura dioctaédrica, quando $2/3$ das unidades octaédricas estão centradas por catiões trivalentes, como seja o Al^{3+} , e trioctaédrica, quando essas unidades estão todas coordenadas por catiões bivalentes, como é o Mg^{2+} (Carvalho, 2005 e Harben; & Kuzvart, 1996).

As unidades tetraédricas e as octaédricas constituem folhas estruturais, paralelas entre si, dispostas no plano 001, formando camadas estruturais, características dos diferentes grupos que integram os filossilicatos, que se repetem ao longo da direcção c, intervaladas por um espaço intercalar, intercamadas, no qual se podem alojar grandes iões, como o K^+ , iões hidratados e moléculas de água. Por unidade estrutural entende-se o conjunto de uma camada estrutural e do

espaço intercalar que a separa da camada contígua, constituindo um motivo caracterizado por um dado parâmetro C_o , expresso em angstroms, que corresponde, a final, à equidistância basal ($d_{(001)}$). É este o motivo que, repetindo-se paralelamente a si próprio, dá corpo ao cristal de um qualquer filossilicato argiloso ou não argiloso (Carvalho, 2005).

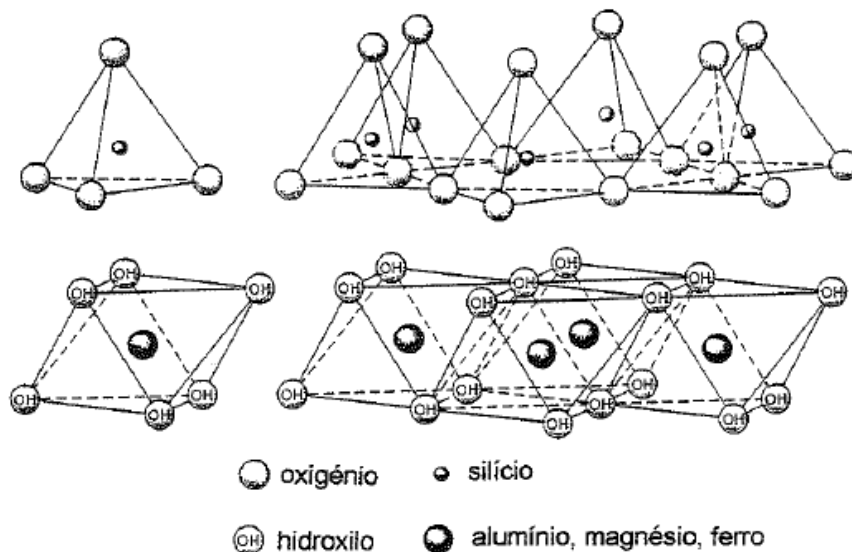


Figura 1: Representação esquemática da unidade estrutural, em cima: tetraédrio à esquerda e folha tetraédrica à direita; em baixo: octaedro à esquerda, e folha octaédrica à direita (adaptado de Carvalho, 2005)

Sendo os minerais argilosos hidratados, segundo Carvalho (2005), distinguem-se nos Filossilicatos diversos tipos de água:

- A água de hidroxilação ou de oxidritação, também chamada água de constituição, sob a forma de hidroxilos ou oxidrilos (OH), está integrada na respectiva estrutura cristalina, razão pela qual também se lhe chama água cristalina ou de estrutura;
- A água de absorção ou de hidratação, comum nalgumas argilas, sob a forma de moléculas de H_2O alojadas nos espaços entre as camadas estruturais, expandindo-os, como acontece nas Esmectites, e libertável por aquecimento entre 100 e 200°C;
- As espécies do grupo das argilas fibrosas (paligossquite e sapiolite) absorvem água que se aloja entre os vazios das suas estruturas em cadeia; nestas condições, esta água,

adjectivada de zeolítica, não produz expansão da estrutura cristalina e também se liberta facilmente por aquecimento, em contraste com a água de constituição que, para o mesmo efeito, necessita de um aquecimento na ordem dos 500 a 700°C;

- A água higroscópica ou de adsorção é responsável pela que se encontra aderente à superfície dos cristais e que, portanto, não penetra na estrutura (Meier & Nüesch, 1999).

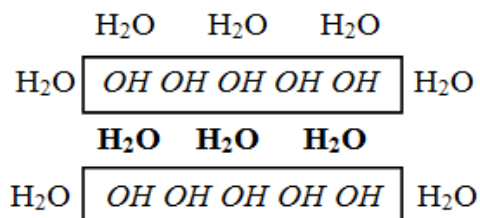


Figura 2: Água de adsorção ou higroscópica (H₂O); água de hidroxilação ou de estrutura (OH); água de absorção ou de hidratação (H₂O) (adaptado de Carvalho, 2005).

Segundo este autor, as diferentes combinações possíveis entre as folhas tetraédricas e octaédricas (di e trioctaédrica) geram diferentes arranjos ou camadas estruturais. Estão descritas camadas de tipo 1:1 (Tec.Oc), constituídas por uma folha tetraédrica ligada a uma octaédrica (di ou tri); de tipo 2:1 (Te.Oc.Te) com duas camadas tetraédricas envolvendo uma octaédrica (di ou tri); e, ainda, de tipo 2:1:1 (Te.Oc.Te-Oc) constituídas por camadas de tipo 2:1, intercaladas por uma folha octaédrica.

Estas combinações permitiram definir grupos estruturais, cada um deles reunindo diversos minerais argilosos e não argilosos (as Micas) entre espécies e variedades que resultam de substituições iónicas. Entre outras as substituições podem ser de silício por alumínio ou, eventualmente, crómio ou ferro férrico (Fe³⁺), e de alumínio por magnésio, cálcio ou ferro ferroso (Fe²⁺), mais raramente zinco, níquel ou manganês. A maioria destas trocas provoca desequilíbrios na estrutura cristalina, que podem ser compensados por outras trocas. Se um Al³⁺ substituir Si⁴⁺ num tetraedro, perde-se uma carga positiva que pode ser compensada pela entrada de um K⁺ ou pela substituição de um Na⁺ por Ca²⁺, ou de um Mg²⁺ por um Fe³⁺, etc. Estas trocas só são possíveis graças à semelhança de raios iónicos e de cargas eléctricas dos respectivos iões, cargas que não devem diferir de mais de uma unidade, condições necessárias às substituições isomórficas. Das múltiplas combinações entre folhas estruturais e das permutas catiónicas, ou

outras possíveis, resultam as diferentes espécies e variedades de argilominerais de que se conhecem escassas dezenas (Carvalho, 2005).

Os minerais argilosos agrupam-se em sete grupos sistemáticos (Tabela 1), cada um dos quais compreende várias espécies, sendo cerca de cinquenta as que estão actualmente, reconhecidas.

Tabela 1: Sistemática dos minerais argilosos (Velho, 2005).

I-Minerais Cristalinos			
(A) - Estrutura em camadas			
Tipo ou arranjo das camadas	Grupo (Carga eléctrica/fórmula unitária)	Sub-Grupo Tri-trioctaédrico Di-dioctaédrico	Espécies
2:1	Pirofilite-Talco ($x=0$)	Tri Di	Talco Pirofilite
2:1	Esmectites ($0,2 < x < 0,6$)	Tri Di	Saponite Hectorite Stevensite Montmorilonite Beidelite Nontronite
2:1	Vermiculite ($0,6 < x < 0,9$)	Tri Di	Vermiculite Vermiculite
2:1	Micas ($x=1$)	Tri Di	Flogopite Biotite Lepidolite Moscovite Paragonite Illite
2:1:1	Clorites (x variável)	Tri Di	Mg-Clorite (clinocloro) Fe-Clorite (chamosite) Al-Clorite (sudoite) Al Li-Clorite (cookeite)
1:1	Caulinite-Serpentina ($x=0$)	Tri Di	Mg-Serpentina (antigorite, serpentina) Mg-Al Serpentina (amesite) Fe-Serpentina (cronstedite) Caulinite, diquite, nacrite Haloisite (7Å) Haloisite (10Å)
(B) - Estrutura em pseudo-camadas (fitas)			
			Sepiolite Paligorsquite
II- Minerais não cristalinos ou fracamente cristalinos			
			Alofana Imogolite

2.4. Caracterização dos Principais Minerais Argilosos

2.4.1. Grupo da Caulinite

O grupo da caulinite tem sido designado por autores ingleses como grupo das *kandites*, um acrónimo construído a partir das iniciais de três das espécies que o integram: a *kaolinite*, a *nacrite* e a *dickite* (Carvalho, 2005, Manning, 1995 e Rocha, 1993).

As espécies deste grupo são caracterizadas por camadas estruturais de tipo 1:1 (Figura 3), isto é, uma folha de unidades tetraédricas justaposta a uma outra de unidades octaédricas.

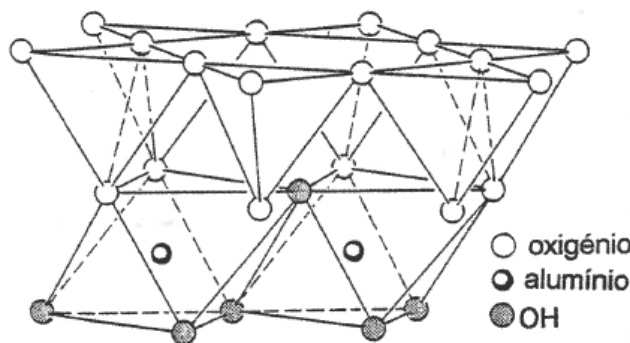


Figura 3: Modelo da camada estrutural da caulinite (adaptado de Carvalho, 2005)

Segundo Carvalho (2005) e Manning (1995), a principal espécie deste grupo é a caulinite, cuja camada octaédrica, de tipo gibbsite, é centrada por um catião Al^{3+} e, portanto, dioctaédrica. A difração de Raios X põe em evidência um espaçamento basal (001) ou equidistância, na ordem dos 7,13 Å, que corresponde ao afastamento entre duas folhas homólogas de duas camadas consecutivas. Outros valores de equidistâncias, em Å (relativos a outras famílias de planos reticulares), característicos desta espécie, são: 3,37; 2,56; 2,49; 2,38; 2,34; 2,29; 1,99; 1,66; 1,62; 1,49.

A fórmula química da caulinite, quando pura, é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, correspondendo-lhe uma composição exclusivamente silícico-aluminosa e hidratada: 46,3% de SiO_2 , 39,8% de Al_2O_3 e 13,9% de H_2O (Carvalho, 2005; Gomes, 1988 e Velho, 2015).

Ao microscópio electrónico de varrimento, a caulinite apresenta-se frequentemente sob a forma de lamelas pseudo-hexagonais, com 0,5 a 1 de diâmetro médio, de contornos mais ou menos perfeitos. Na sua delgada espessura, na ordem dos 0,035 (350 Å) cabem, em média, meia centena de camadas estruturais.

A análise térmica diferencial revela a existência de uma reacção endotérmica bem marcada, entre 500 e 650°C, e um pico exotérmico pronunciado e agudo a cerca de 950°C, em resultado da formação de novas fases cristalinas, como seja o corindo, seguido de mulite e cristobalite (aos 1200°C) (Carvalho, 2005).

A caulinite forma-se em condições de meteorização química intensa das rochas, em superfície, o que acontece em climas quentes e temperados, com humidade acentuada e muito boa drenagem, em especial sobre litologias ricas em feldspatos alcalinos, como granitos, sienitos, gnaisses, etc., sendo vestigial sobre rochas básicas e ultrabásicas (Harben; & Kuzvart, 1996). O tempo tem influência na sua representatividade em alteritos e solos, pois a formação desta espécie exige um período de tempo considerável, permanecendo estável, mesmo que as condições ambientais retrocedam. Esta estabilidade mantém-se nos sedimentos que, geralmente, acaba por constituir, após transporte mais ou menos longo. Este quadro explica o porquê da caulinite ser abundante e característica das regiões quentes e húmidas da cintura intertropical e dos grandes fundos marinhos dessas latitudes.

Outra espécie afim da caulinite é a haloisite. Nesta espécie, as camadas estruturais estão separadas por moléculas de água alojadas no espaço intercalar, o que faz aumentar a respectiva equidistância basal para um valor na ordem dos 10Å e provoca o enrolamento das lamelas que adquirem, assim, ao microscópio electrónico, a configuração de tubos e, por vezes, de esferas. Associada a caulinite, a haloisite foi já referenciada como argila de alteração em traquitos.

Raras e, em geral, associadas a jazigos hidrotermais, a dickite e a nacrite são duas espécies com as mesmas camadas estruturais da caulinite, mas com empilhamento diferentes: de duas camadas na primeira ($C_0=14,4\text{Å}$) e seis na segunda ($C_0=43\text{Å}$) (Carvalho, 2005, Gillott, 1987 e Murray 1999).

2.4.2. Grupo da Ilite ou das Micas

Os minerais do grupo da ilite são os mais frequentes nas argilas. A ilite é química e estruturalmente muito semelhante à moscovite, contém no entanto, menos potássio e mais água do que esta mica dioctaédrica. No grupo, cada camada estrutural, de tipo 2:1, é constituída por duas folhas tetraédricas unidas por uma folha dioctaédrica (Figura 4). Nos centros dos octaedros, os iões Al^{3+} , podem ser parcialmente substituídos por outros, como Mg^{2+} , e/ou Fe^{2+} , gerando edifícios com composições afins das micas trioctaédricas, como a biotite (Fe^{2+} e Mg^{2+}) e a flogopite (apenas Mg^{2+}). Nas folhas tetraédricas, um quarto dos iões Si^{4+} estão substituídos por iões Al^{3+} , criando-se um défice de valência que é, na maioria dos casos, compensado pela introdução de iões K^+ no espaço entre camadas. Mais raramente, essa substituição pode ser feita por Na^+ . Assim a fórmula química da ilite pode escrever-se: $\text{K}_x(\text{Al},\text{Mg})_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com $x < 1$ (Carvalho, 2005; Gomes, 1988; Velho, 2005).

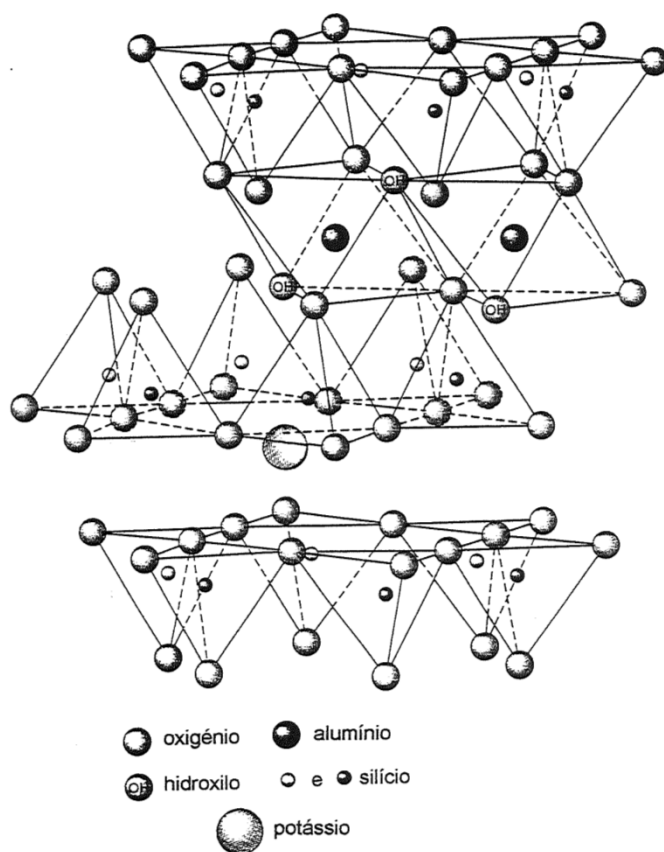


Figura 4: Modelo estrutural esquemático da Ilite (adaptado de Carvalho, 2005).

Como espécie, o espaçamento ou equidistância basal da ilite é de 10,08Å, sendo de 5,04;4,45; 3,87; 3,35; 2,58; 2,39; 2,14; 1,99; 1,50 Å os outros valores das equidistâncias que a caracterizam.

No decurso do aquecimento, a ilite revela um acidente endotérmico entre 100 e 150°C correspondente à desidratação, seguido de um outro, igualmente endotérmico, de desoxidrilação, entre 500 e 600°C. Um outro, ainda, no mesmo sentido a cerca de 800°C, precede uma reacção exotérmica (900-1000°C), com a formação de espinela, Corindo, etc.

Algumas ilites derivam das micas por alteração química ou por divisão mecânica, outras, a maioria, resultam da alteração dos feldspatos, com especial relevo para os potássicos (ortoclase, microclina) (Carvalho, 2005 e Gillott, 1987).

Segundo Carvalho (2005) a ilite é o argilomineral dominante nos sedimentos correlativos de períodos de instabilidade tectónica, em associação quer a climas frios, quer a outros de tendência árida, durante os quais predomina a meteorização mecânica. A ilite é comum nas capas de alteração (arenas, saibros) e nos solos sobre rochas ácidas, todavia, em ocorrências sobre rochas básicas e ultrabásicas, é substituída pela vermiculite.

Contudo, se o potássio, na ilite, for substituído por sódio, gera-se a bramalite e se o alumínio octaédrico for trocado com o ferro férrico, forma-se grauconite.

Do grupo da ilite fazem ainda parte outros filossilicatos raros ou praticamente inexistentes entre as rochas argilosas. Entre eles destaca-se a pirofilita. Semelhante às micas, nesta espécie, cuja fórmula é $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, não revela substituição de Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica e, assim, não admite iões alcalinos nos espaços entre camadas estruturais. Da mesma família, merece referência o Talco, de fórmula $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, considerado o equivalente trioctaédrico da pirofilita.

2.4.3. Grupo das Esmectites

Os minerais do grupo das esmectites caracterizam-se por uma estrutura de tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédrica (Figura 5), com o silício no centro das respectivas unidades estruturais, unidas por uma folha octaédrica, cujos catiões mais comum são o Al^{3+} e o Mg^{2+} , o que permite definir Esmectites di e trioctaédricas. Entre as camadas estruturais alojam-se alguns

catiões de troca, além de moléculas de água, o que pode fazer variar a equidistância basal entre 12,5 e 15,5Å (Carvalho 2005 e Guimarães et al. 2016).

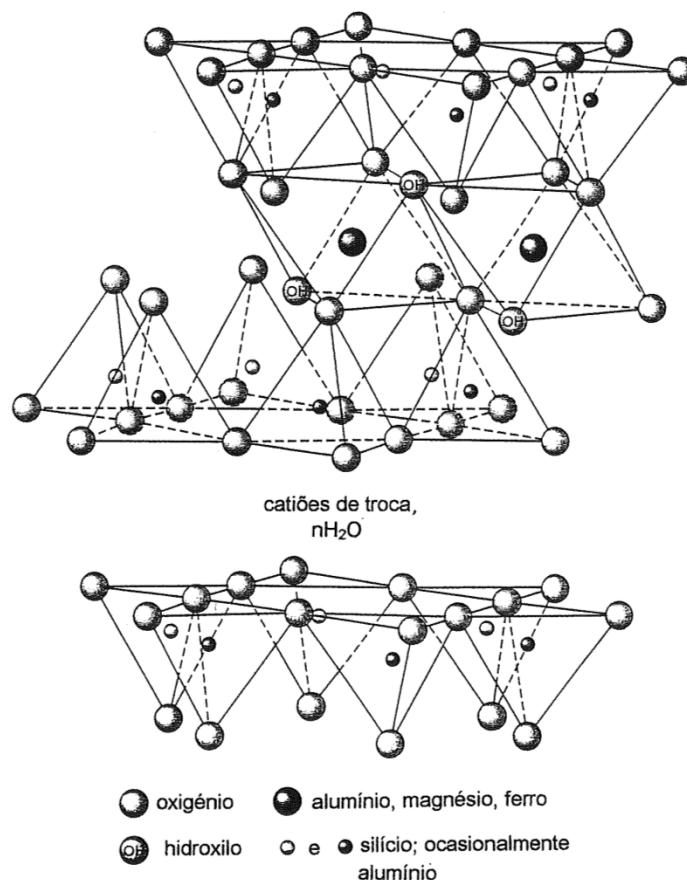


Figura 5: Modelo da camada estrutural das Esmectites (adaptado de Carvalho, 2005)

Por libertação desta água, o que acontece após aquecimento entre 120 e 300°C, há retração entre as camadas, com diminuição das respectivas equidistâncias para valores na ordem de 10Å. Por acção de certas substâncias orgânicas, como o etilenoglicol, penetradas nos espaços intercamadas, estes valores alargam-se até cerca de 17,5Å, evidenciando a expansibilidade, um comportamento bem característico deste grupo.

A composição química das esmectites, de expressão teórica $Al_4Si_8O_{20}(OH)_2.nH_2O$, varia consoante as substituições possíveis entre o silício e o alumínio nas folhas tetraédricas, ou alumínio, magnésio, cálcio e ferro, etc., na folha octaédrica. Uma tal mobilidade confere aos argilominerais deste grupo uma elevada capacidade de troca catiónica, sendo os cationes Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} os mais facilmente permutáveis.

Para além da montmorilonite, conhecida como a espécie mais importante e representativa deste grupo, destacam-se a beidelite (com predomínio octaédrico de Al^{3+}), a nontronite (com predomínio octaédrico de Fe^{3+}), a saponite e a stevensite (com predomínio octaédrico de Mg^{2+}) e a hectorite, rica em magnésio e lítio. Estes termos designam espécies ideais porque, na realidade, o que a natureza nos oferece são séries isomorfas, tais como as séries dioctaédrica da montmorilonite-beidelite e da nontronite-beidelite e a série trioctaédrica da stevensite-saponite (Carvalho, 2005).

2.5. Geologia das Argilas

Segundo Velho, Gomes, Romariz, (1998) e Rocha & Gomes, (1994) os minerais argilosos formam-se e ocorrem em dois tipos de ambiente: continental e marinho, que por sua vez se especializam em subambientes. Se tivermos em conta o ciclo das rochas estes formam-se e desenvolvem-se nas seguintes etapas: meteorização, sedimentação e diagénese.

No ambiente continental a argila pode ocorrer em ambientes distintos apresentando fácies característica: fácies de solo, fácies lacustre, fácies fluvial, fácies lagunar e fácies glacial. O solo é um excelente criador de minerais argilosos. É nas capas de meteorização das rochas que surgem os chamados minerais de neoformação, entre eles com grande destaque, os minerais argilosos neoformados. Os solos são mais ou menos ricos em argila, dependendo tal da natureza da rocha mãe e do grau evolutivo da respectiva alteração física e química, muito condicionado ao clima. É a alteração química a grande contribuinte para a neoformação dos minerais argilosos.

Conhecem-se vários tipos de processos pedogenéticos: lixiviação, argiluviação, podzolização, rubefacção, ferratização, histificação, calcificação, alcalinização, gelização e, os solos deles resultantes contêm argilas diferenciadas, mineralógica e quimicamente (Carvalho, 2006).

No ambiente marinho a argila também pode ocorrer em sub-ambientes distintos apresentando fácies característica: fácies de plataforma costeira, fácies de talude continental, fácies de fundo abissal, fácies de rift oceânico. Os depósitos de argila, na maioria dos casos, quando são sedimentares, apresentam hábitos tabular muitas vezes estratificados como se acontece com outros depósitos de rochas sedimentares. Este é o modo de ocorrência de argila habitual dos

depósitos de argila comum e de argila especial (caulino sedimentar, bentonite sedimentar, argila refractária e argila plástica)

Alguns depósitos de argila resultam da alteração “in situ”, particularmente da meteorização química de feldspatos e micas em rochas eruptivas ou metamórficas ou até mesmo sedimentares. O hábito de depósitos deste tipo é irregular, porque é muito variável de local para local o grau de alteração que é função de variações mineralógicas e texturais, de variações na densidade da rede de fracturas, de variações na topografia, de variações no coberto vegetal e na ocorrência ou não à superfície de depósitos detríticos, por exemplo do tipo de terraços fluviais (Messadi et al. 2016 e Velho et al. 1998).

2.6. Considerações Gerais sobre Depósitos Argilosos

Segundo Noetstaller (citado por Velho, 2005) o mineral industrial é qualquer rocha, mineral ou outra substância que ocorre na natureza e que possui valor económico, com exclusão dos minerais metálicos, dos minerais energéticos e das gemas. Para este autor, no conceito referido, são englobado não só os minerais bem como compostos (óxidos, carbonatos, etc) que sendo obtidos a partir deles têm uma aplicação industrial, incluindo os agregados para a construção civil e para obras públicas, bem como as matérias primas de maior valor económico, tais como: feldspato, volastonite, caulino, micas ou barite.

Das inúmeras matérias primas não-metálicas sobressaem as argilas que constituem um recurso mineral importante por ser o que permite aplicações industriais em maior número e diversidade relacionada com certas características específicas da argila ou dos seus depósitos. Dentre elas destaca-se (Gomes, 1988):

- ✚ Granularidade muito fina e forma dos cristais lamelar, tabular ou fibrosa, em que as relações diâmetro/espessura, no caso lamelar, ou comprimento/diâmetro, nos casos tabular e fibroso, são muito elevadas;
- ✚ Grande diversidade estrutural e química dos minerais argilosos;
- ✚ Superfície específica variável, por vezes muito elevada;

- ✚ Os minerais argilosos contêm carga eléctrica superficial que lhes confere capacidade de troca iónica, incorporando diversos catiões de forma reversível;
- ✚ Inércia química e forte poder absorvente e adsorvente;
- ✚ Dispersão fácil em água ou outros solventes, formando suspensões estáveis ou instáveis dependendo do pH do meio, mas este pode ser facilmente controlado;
- ✚ Reologia própria que pode ser modificada e controlada;
- ✚ Facilidade em formar depósitos de dimensões consideráveis onde a argila apresenta certa homogeneidade;
- ✚ A extracção fácil e feita a céu aberto, devido à sua ocorrência geralmente superficial;
- ✚ O processo de refinação fácil é realizado, em regra, por via húmida.

Dependendo das características composicionais das suas propriedades, as argilas podem ter várias aplicações industriais, sendo-lhes atribuídos diversos nomes como mostra, por exemplo, Santos, (1989). Em termos gerais são classificadas em argilas especiais e argilas comuns com base no valor económico dos produtos com elas fabricados.

As argilas especiais como o caulino, a bentonite, as argilas fibrosas, as argilas refractárias (fire-clay) ou as argilas plásticas e refractárias (ball-clay), têm aplicações mais nobres, mas constituem matérias primas de distribuição restrita e de volume reduzido e, portanto, possuem elevado valor acrescentado e são frequentemente comercializadas a nível internacional.

As argilas comuns caracterizam-se por terem maior complexidade e variabilidade composicional do que as argilas especiais, o que leva ao seu uso em aplicações menos nobres e, consequentemente, de menor valor económico. São, portanto, materiais que ocorrem em grande volume e que possuem baixo preço, razões por que o seu local de extração deve situar-se próximo da fonte de consumo para não exigir gastos de transporte escusados, e destinando-se apenas a mercados locais. A sua utilização está relacionada com o desenvolvimento populacional, atingindo maior grau de utilização durante as fases de maior crescimento populacional e/ou desenvolvimento económico de uma determinada região (Trindade, 2007).

Entre as argilas comuns destaca-se a argila para cerâmica estrutural ou para a indústria de construção pesada (brick-clay), utilizada na produção de tijolo, telha, abobadilha, tijoleira e

mosaico, e a argila para olaria, muito plástica (pottery-clay), com a qual se produz cerâmica utilitária (de mesa e ornamental) de terracota (Gomes, 1988 e Meira, 2001).

A argila comum utilizada na indústria cerâmica vermelha, vulgarmente designada por “barro vermelho”, forma depósitos de natureza sedimentar com alternância de estratos mais argilosos, areníticos ou carbonatados, evidenciando heterogeneidade composicional e granulométrica. Geralmente as argilas comuns são formadas por argilas ilítico-cauliníticas, mais ou menos arenosas, por vezes carbonatadas (Calcite e Dolomite) e frequentemente ricas em SiO_2 e pobres em Al_2O_3 , podendo ter como acessórios o feldspato e os óxidos ou hidróxidos de ferro (hematite, goetite). Para o fabrico de telhas, tijolos e cerâmicas afins a presença de Quartzo, Feldspato ou hidróxidos de ferro e alumínio e de carbonatos de cálcio e magnésio (estes se em grãos de tamanho inferior a 1 μm) em quantidades moderadas, é vantajosa, enquanto a presença de gesso, sulfato de magnésio e pirite é prejudicial e devem ser excluídos (Lucas, 1991 citado por Trindade, 2007).

A extração da argila decorre a céu aberto e muitas vezes é necessário lotar argilas diferentes provenientes do próprio depósito, ou lotar, numa fase de pré-tratamento na unidade fabril, argilas oriundas de diferentes depósitos ou barreiros. Geralmente empregam-se duas ou mais argilas, uma mais plástica (gorda) e outra menos plástica (magra), misturando-as segundo percentagens ditadas pela experiência e que variam consoante os produtos a obter (Santos, 1992 e Velho, 2016).

Por vezes existem recintos descobertos, junto da unidade extractiva ou transformadora, onde a argila fica exposta ao intemperismo durante algum tempo, uma vez que o envelhecimento favorece certas propriedades reológicas da argila. Durante o envelhecimento ocorre desagregação e individualização das partículas de argila por efeito das variações de temperatura e de estados seco-húmido. Por possuir uma maior superfície a ser hidratada devido à subdivisão das partículas, uma argila envelhecida, além de requerer mais água para ser convenientemente amassada, não só a sua plasticidade e coesão aumentam, como ainda suporta melhor as tensões que a secagem impõe (Gomes, 1988).

A figura 9 mostra, em diagrama ternário, de forma sintética, uma classificação para a maior parte das argilas utilizadas em cerâmica, com base na cor após queima em atmosfera oxidante. São

tidas em consideração argilas diversas com aplicações nas três indústrias seguintes: cerâmica branca, cerâmica vermelha ou estrutural e refractários.

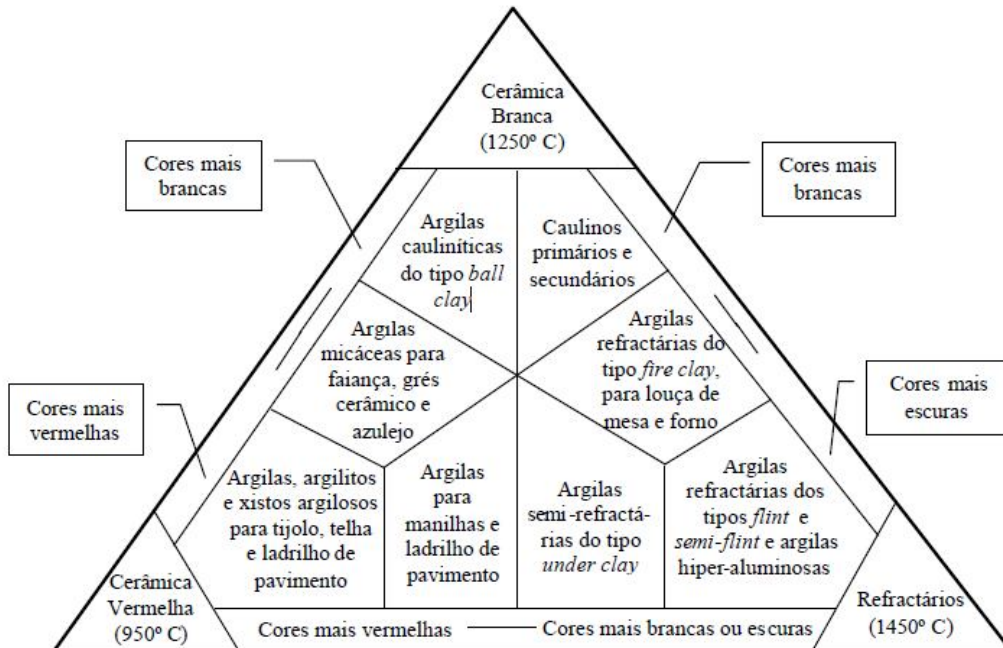


Figura 6: Classificação de argila para uso cerâmico com base na cor após queima a 950° C, 1250° C e 1450° C (adaptado de Meira, 2001)

CAPÍTULO III

ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO

3. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E GEOLÓGICO

Neste capítulo apresentam-se em síntese, os principais aspetos geográficos de Moçambique, do distrito de Gondola e da área de estudo, e traços da geologia nacional, regional e local evidenciando-se as formações geológicas formadas em diversos períodos geológicos.

3.1. Enquadramento Geográfico de Moçambique

Moçambique localiza-se na costa sudeste do continente africano, tendo como limites a Leste o oceano Índico, a Norte a Tanzânia, o Malawi e a Zâmbia, a Oeste o Zimbabwe e a África do Sul e a Sul a Suazilândia e a África do Sul. Tem uma superfície de 799.380 km² (dos quais 13.000 km² são ocupados pelas águas interiores que incluem os lagos, albufeiras e rios), que se estende Norte-Sul voltando para o Índico com que se confronta ao longo de 2.515 km de linha da costa. É um país com mais de 20 milhões de habitantes que nos últimos anos está a sair da pobreza absoluta.

O território moçambicano está dividido em onze províncias, de Norte a Sul nomeadamente: Cabo Delgado, Niassa, Nampula, Zambézia, Tete, Manica, Sofala, Inhambane, Gaza, Maputo e cidade de Maputo, esta última sendo a capital do país.

Em termos de coordenadas geográficas, Moçambique situa-se entre as latitudes 10° 27' Sul e 26° 52' Sul e entre as longitudes 30° 12' Este e 40° 51' Este (Barca, 1992; Muchangos, 1999).

O seu território enquadra-se no fuso horário 2 (dois), o que lhe confere duas horas de avanço em relação ao Tempo Médio Universal (Muchangos, 1999).

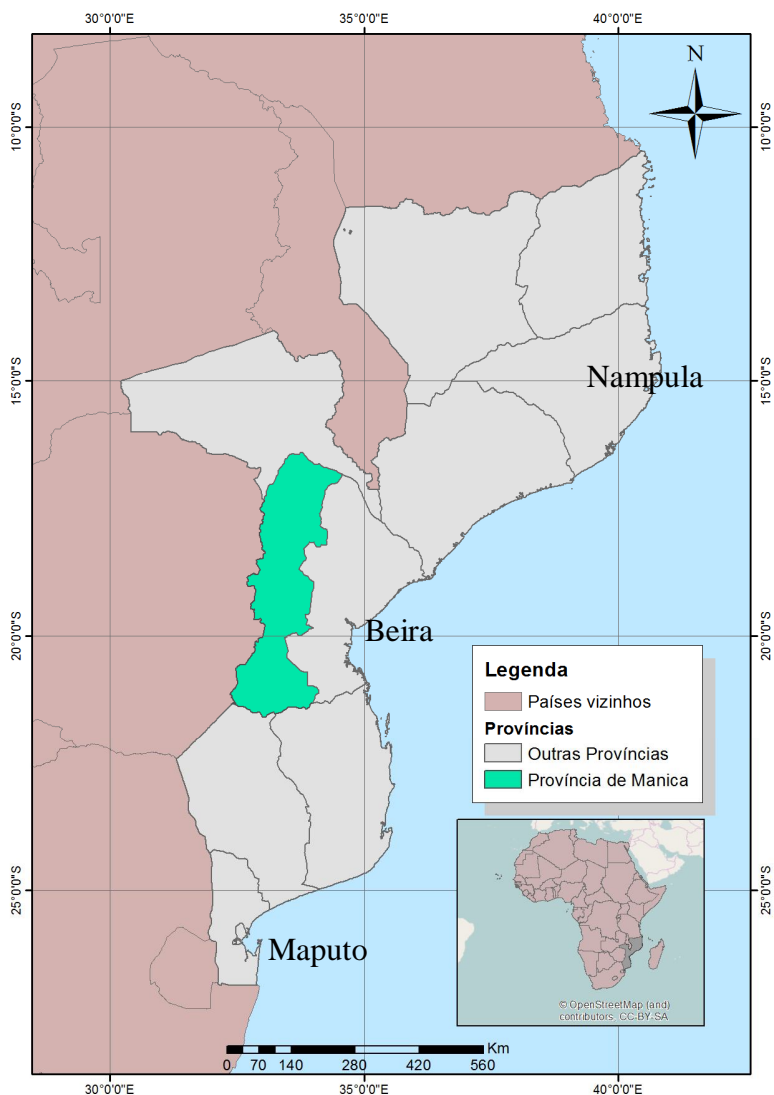


Figura 7: Localização geográfica de Moçambique

3.1.1. Enquadramento Geográfico de Gondola

O distrito de Gondola está situado na zona central a Leste da província de Manica, tendo como limites: a Sul o rio Revué, que estabelece a separação do distrito de Sussundenga; a Nordeste o distrito da Gorongosa (província de Sofala), a Este o distrito de Nhamatanda (província de Sofala) e a Sudeste o distrito do Búzi (província de Sofala); a Norte o rio Pungué separa-o dos distritos de Macossa e Bárue; e a Oeste confina com o distrito de Manica. É neste distrito que se situa o posto administrativo de Cafumpe, a área de estudo.

Com uma superfície de 5739 km² e uma população recenseada em 1997 de 186.361 habitantes e estimada, à data de 1/1/2005, em 237.600 habitantes, o distrito de Gondola tem uma densidade populacional de 41.2 hab/km².

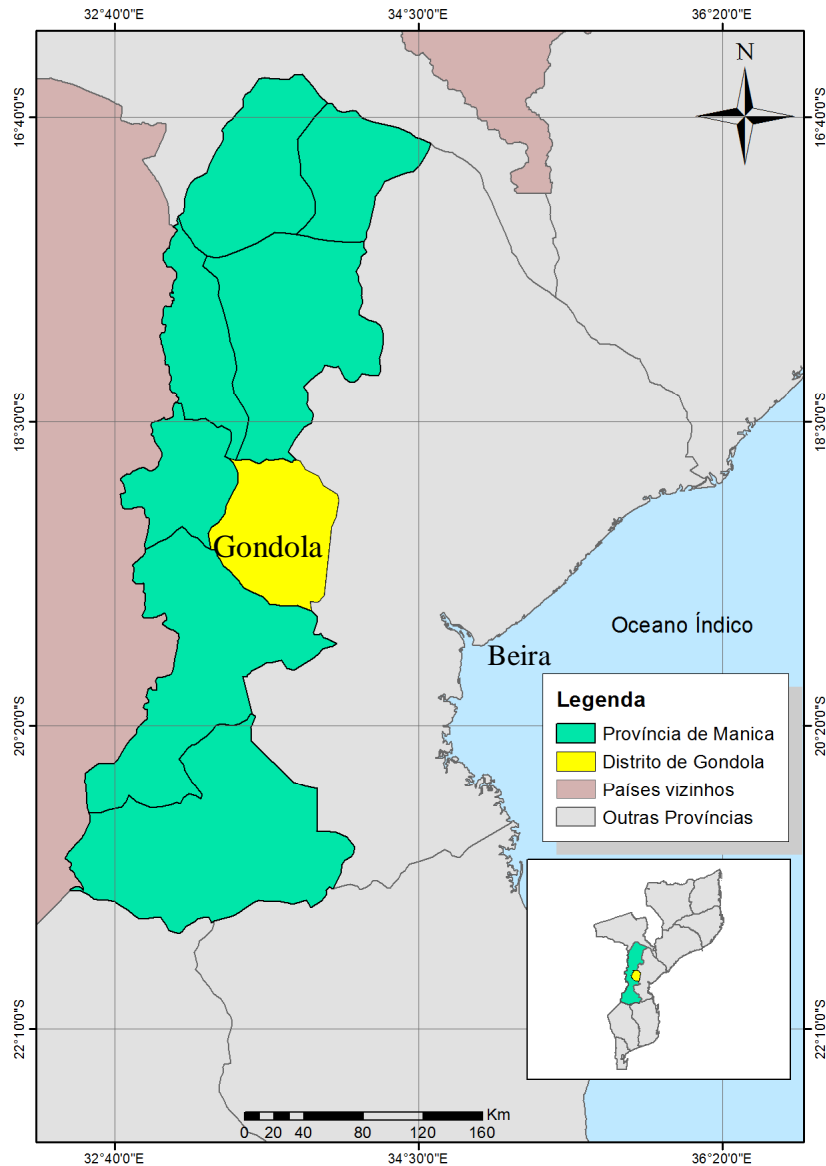


Figura 8: Localização Geográfica do distrito de Gondola

3.1.2. Localização da Área de estudo

A área de estudo localiza-se no posto administrativo de cafumpe, Distrito de Gondola, Província de Manica, isto na região centro de Moçambique. Encontra-se a uma distância de cerca de 12 Quilómetros da cidade de Chimoio e cerca de 14 Quilómetros da sede do distrito de Gondola. A área é abrangida pela folha número 1932/1933 da carta Geológica de Moçambique, na escala 1:250000 publicada pelo GTK Consortium (2004).

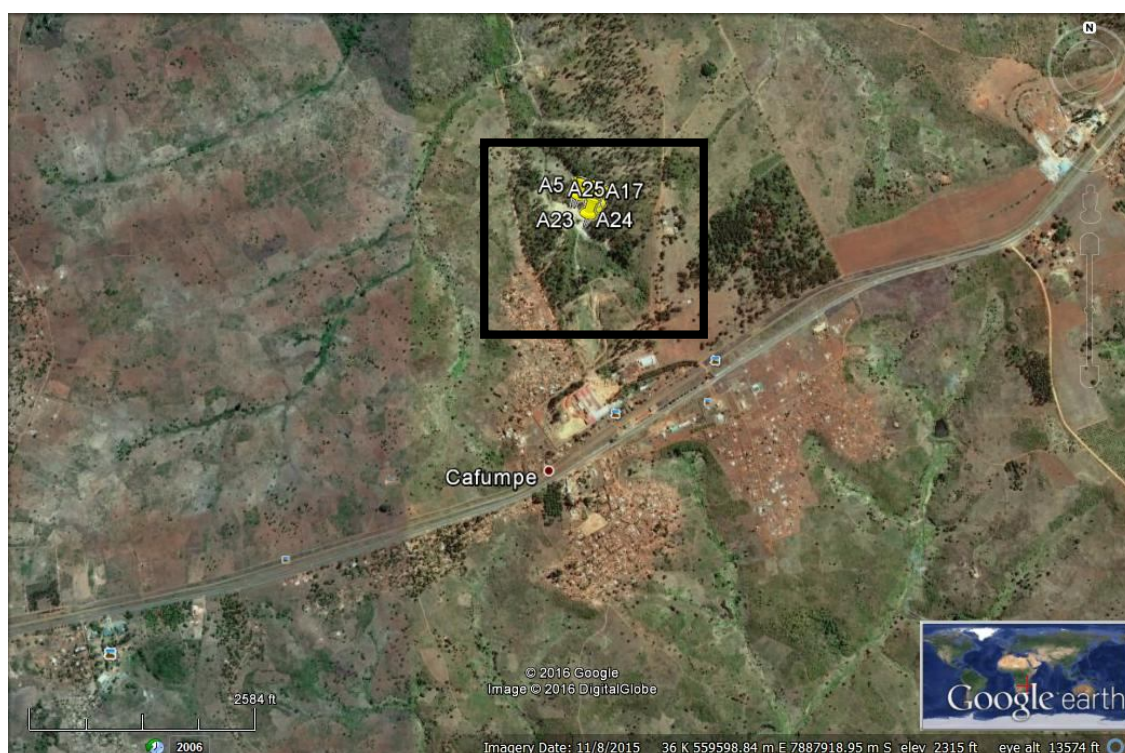


Figura 9: Fotografia aérea do depósito de argila de cafumpe (Fonte: Google earth).

3.1.3. Clima

Os tipos de clima em Moçambique são determinados pela localização da zona de baixas pressões equatoriais, das células anticiclónicas tropicais e das frentes polares do Antártico (Muchangos, 1999).

O litoral moçambicano sofre influências da corrente quente Moçambique-Agulhas e dos correspondentes ventos dominantes marítimos do quadrante Leste.

Em Moçambique existem duas estações: estação quente e chuvosa e estação seca e fresca. A estação quente e chuvosa tem início no mês de Outubro e termina em Março. A estação seca e fresca vai de Abril a Setembro. Moçambique possui, de uma maneira geral, um clima quente e húmido. As principais variações climáticas estão relacionadas com os seguintes factores: continentalidade, altitude, exposição e posição geográfica.

O carácter predominantemente tropical do clima moçambicano, exprime-se sobretudo pela coincidência entre o período de chuvas e o período quente, e pela amplitude térmica anual que é, em todo País, inferior à diurna. Segundo Muchangos (1999), a temperatura média anual é sempre superior a 20°C, excepto nas montanhas das Províncias de Niassa, Zambézia, Tete e Manica (onde se encontra a área de estudo), onde ocorrem temperaturas inferiores a 16°C, condicionadas pela altitude. As temperaturas mais elevadas registam-se entre os meses de Dezembro e Fevereiro, podendo as máximas atingir 38° e até mesmo 49° C. Os meses mais frios são Junho e Julho.

O período das chuvas, que tem início em Outubro, é mais curto que o período seco, excepto em algumas regiões costeiras onde as chuvas duram aproximadamente 6 (seis) meses.

A influência oceânica contribui para uma certa uniformização do clima de toda a zona litoral, onde a temperatura é da ordem de 24° C e a pluviosidade varia entre 800 e 1.400 milímetros (Muchangos, 1999). As regiões mais afastadas do litoral apresentam climas secos e semi-áridos.

3.2. Enquadramento Geológico

3.2.1. Generalidades

As rochas mais antigas do nosso planeta estão contidas nos “greenstone belts”. Ocorrem em muitos cratões existentes nos diversos continentes, como é o caso dos cinturões do Canadá (província Superior e Slave); África (Kaapvaal, Zimbabwe, Tanzânia, Congo e África Ocidental); Austrália (Yilgarn); Índia (Dharwars); Ucrânia e América do Sul (Guiana), e são envolvidas por rochas granitóides.

Os “greenstone belts” e as formações granitóides que os envolvem são denominados “escudos continentais” ou “cratões” e como constituem as formações geológicas mais antigas que se conhecem, são também designados por “cratões arcaicos”. Estas formações são notavelmente semelhantes, na sua geologia porque todas apresentam conjuntos alongados de “greenstone” que parecem flutuar como balsas numa massa granítica que as rodeia (Orey, 1978).

Os “greenstone belts” constituem bacias alongadas e bem definidas preenchidas por depósitos sedimentares e vulcânicos, separadas umas das outras por granitos. A espessura total desse material supracrustal no interior dessas bacias excede em geral 10 km podendo atingir 15 km. As sequências supracrustais compreendidas nos cinturões móveis apresentam uma semelhança notável não só no interior de cada cratão como também de cratão para cratão. Segundo Wood (1966), citado por Orey (1978), é possível que os cinturões vizinhos tenham originalmente estado unidos por sucessões pouco espessas e que, em alguns casos, uma determinada unidade litológica de um cinturão esteja relacionada com rochas semelhantes do cinturão vizinho.

A parte inferior destas acumulações supracrustais é formada maioritariamente por rochas ultramáficas e máficas tais como dunitos, peridotitos, piroxenitos, gabros e anortositos. Essas rochas são geralmente intercaladas por rochas sedimentares, que incluem “cherts” e formações ferríferas. A estas unidades inferiores sucedem-se as rochas verdes tais como basaltos toleíticos, andesitos, dacitos e riolitos, frequentemente sob a forma de piroclastos, tufos, brechas e aglomerados. As rochas ígneas apresentam em geral uma tendência calco-alcalina. As rochas vulcânicas estão interestratificadas com calcários muito finos, grauvaques, quartzitos, formações ferríferas e raramente por xistos carbonáceos. A parte superior das sucessões é do tipo “flysh” e é dominada por sedimentos de origem local, conglomerados, brechas, grés e alguns sedimentos de origem química.

Em termos estruturais, pensa-se que os cinturões móveis de rochas verdes estão instalados sobre fracturas lineares que controlam a ascensão dos magmas básicos a partir do manto e que deram lugar a erupções em fissuras lineares.

Certas estruturas tais como dobras direitas não apresentando vergência, lavas almofadadas estiradas verticalmente, e assim como, calhaus de conglomerados também estirados verticalmente, foram utilizados por Martin (1969) e por Anhaeusser et. al. (1969), citados por

(Orey, 1978), para apoiar a teoria proposta por McGregor (1951) de que as bacias se afundaram sob o próprio peso das rochas básicas e ultrabásicas num substrato granítico menos denso. A aceitar a espessura de 12 a 15 km para a crosta precâmbria, sugerida por Anhaeusser et al. (1969), então essas bacias deprimiram o nível geral manto-crosta aquando do seu enchimento máximo.

As mineralizações características dos “greenstone belts” são concentrações consideráveis de metais básicos (em especial cobre, níquel e zinco), assim como ouro e prata, que em muitos casos são geralmente considerados como estando geneticamente relacionados com rochas vulcânicas básicas e ultrabásicas.

A rápida deposição de espessuras consideráveis de rochas vulcânicas e sedimentares em bacias subsidentes, levou alguns autores a comparar os “greenstone belts” com as rochas semelhantes encontradas nas sequências geossinclinais mais recentes. Contudo a forma geral, dimensões e distribuição dos “greenstone belts”, são muito diferentes das enormes bacias sedimentares dos geossinclinais mais recentes. A forma geral de distribuição dos “greenstone belts”, as propriedades das suas sequências vulcânicas e sedimentares e o tipo de mineralizações e estruturas presentes no interior desses cinturões, indicam a presença no arcaico de uma crosta muito fina que era mais susceptível de fracturação e menos capaz de suportar uma sequência geossinclinal extensa do que foi a crosta em tempos posteriores da evolução da Terra.

Segundo Brock (1959), Goodwin (1968), Salop e Schneiman (1969), citados por Orey (1978), se as fracturas ao longo das quais se situavam os “greenstone belts” se consideram como prolongando-se até ao manto e como marcando os limites das placas crustais do arcaico, então parece que essas placas eram muito mais pequenas e alongadas do que as placas que caracterizam a crosta actual. Deste modo os “greenstone belts” representariam sedimentação e actividade vulcânica num ambiente que seria totalmente diferente daquele existente em geossinclinais mais modernos. Sendo assim, a espessura da crosta e as dimensões das placas crustais devem ser consideradas como os dois factores mais importantes que controlam o tipo de sedimentos e rochas vulcânicas formados. Alguns dos mais vastos “greenstone belts” que se formaram há menos de 3000 M.a., tal como o de Abitibi no Canadá, e que tem mais de 250 km de comprimento seriam considerados como um tipo de transição entre bacias mais pequenas

cuja formação se iniciou há mais de 3000 M.a., tal como Barbeton e Manica, e os geossinclinais mais vastos do Proterozóico e Fanerozóico.

Outros autores baseados em dados geoquímicos associam os “greenstone belts” com a formação de arcos insulares, que em ambos os casos teriam sido produzidos directamente a partir da crosta oceânica. Isto supõe então que se teria formado inicialmente uma crosta basáltica por diferenciação da Terra primitiva e que essa crosta basáltica primitiva teria uma composição semelhante à da crosta oceânica sub-sedimentar actual. Sugerem ainda que a maior parte do material dos “greenstone belts” do Arcaico são do tipo dos arcos insulares toleíticos, havendo somente uma pequena proporção de rochas calco-alcalinas potássicas. É também possível que a denudação das porções superiores da crosta continental primitiva tenha removido as rochas potássicas tardias. A escassez de rochas potássicas pode também ser devida a gradientes termais mais elevados ou a razões de “spreading” mais lentas no Arcaico, permitindo que o equilíbrio termal entre a crosta primitiva e o manto seja mais rapidamente atingido causando menos fusão fraccional a níveis profundos.

Os “greenstone belts” não estão na generalidade envolvidos pelo material original. Os contactos estão em geral obscurecidos pela intrusão transgressiva tardia de plutões graníticos homogéneos. Do mesmo modo plutões semelhantes intruíram os centros dessas bacias. Estes tipos de rochas plutónicas vão de granodioritos a granitos potássicos. As intrusões granodioríticas modificaram as estruturas lineares dos “greenstone belts”, dando-lhes uma forma arqueada, e assim os estilos estruturais dos cratões são caracterizados pelas direcções curvilíneas irregulares destas formações supracrustais.

3.2.2. Cratão do Zimbabwe

O cratão do Zimbabwe é composto por uma grande variedade de rochas graníticas, vulcânicas e sedimentares. Dispersos nas rochas graníticas, existem vinte e cinco “greenstone belts” importantes, sendo o “greenstone belt” de Manica, que se prolonga para o Zimbabwe com os nomes de Umtali e Odzi, o que se situa na zona mais ocidental do cratão (Orey, 1992).

Os “greenst belts” e granitos que formam a parte da plataforma da África Austral são constituídos por dois cratões: o Kaapvaal e o Zimbabwe, separados pelo “greenstone belt” do Limpopo altamente metamorfizado que representa zonas lineares de metassomatismo e metamorfismo de grau elevado.

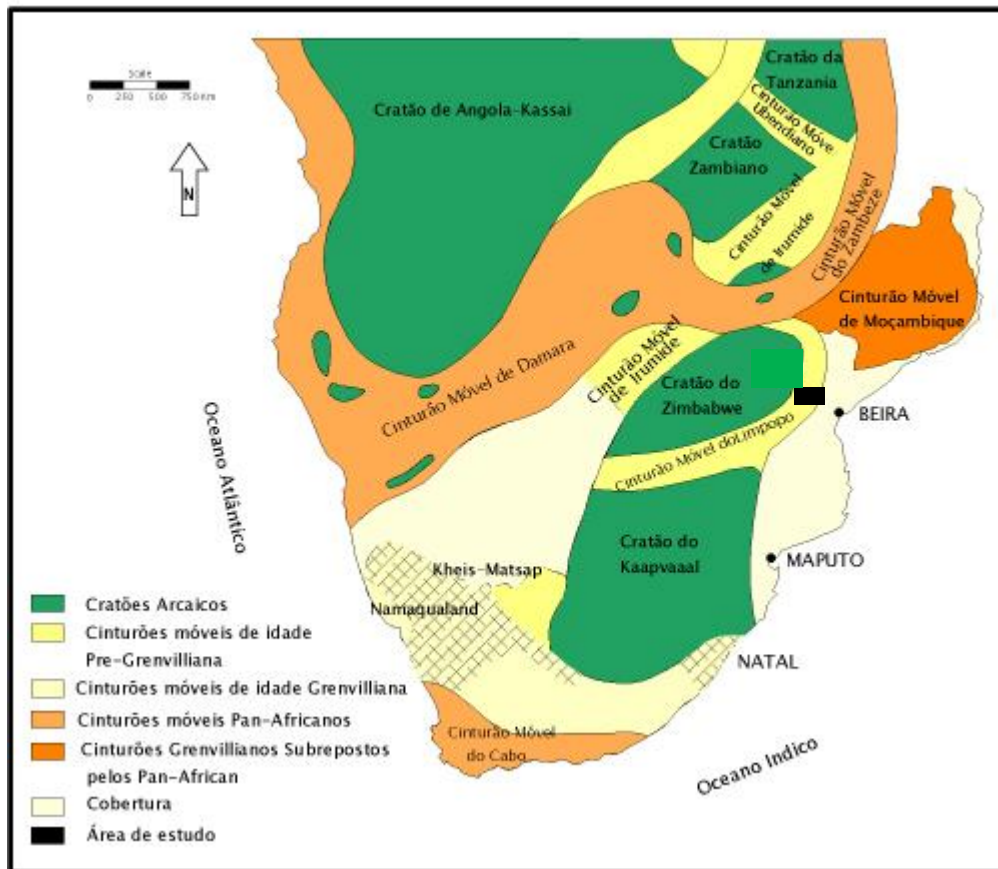


Figura 10: Os cratões da África Austral, rodeados por cinturões móveis altamente metamorfizados que representam zonas lineares de metassomatismo e metamorfismo de grau elevado (adaptado de D'Orey, 1978).

A idade dos cratões da África Austral vai de 2700 a 3500 Ma (e possivelmente mais), actuando a região como substrato de uma série de bacias cratónicas que se desenvolveram sob condições continentais há pelo menos 3500 Ma, segundo Anhaeusser, (1973), citado por Orey (1978). Existem alguns factos que indicam a existência na África de uma delgada crosta siálica há cerca de 4000 Ma sobre a qual se formaram os “greenstone belts” durante o primeiro evento tectónico

(3500 – 3000 Ma), originado a partir de movimentos verticais desencadeados por processos de convecção no manto superior (Orey, 1978 e GTK Consortium, 2006a)

O cratão do Zimbabwe, localiza-se na África Austral onde ocupa uma área de aproximadamente 2680 km². Está limitado por cinturões móveis separados que o afectaram em diversas partes. Na zona Este, com um comprimento de cerca de 35 km e com uma largura variável entre 10 a 15 km, constitui o Grupo de Manica no território moçambicano.

Os terrenos do cratão do Zimbabwe sofreram vários episódios durante a evolução crustal, que incluíram crescimento crustal, vulcanismo, instalação dos granitóides, sedimentação, metamorfismo e deformação. Estes episódios agrupam-se formando super-eventos que ocorreram com bastante intensidade durante longos intervalos de tempo. Desses eventos destacam-se dois: o primeiro ocorreu entre 3500 e 3300 Ma do qual resultou o segmento de Tókwe, uma espécie de mini-cratão que ocorre na parte central e sul do Zimbabwe e que inclui gnaisses tonalíticos a granodioríticos e relíquias de rochas verdes do Grupo Sebakiano; o segundo afectou todo o cratão e deixou expostas extensas sequências de rochas verdes e rochas vulcano-sedimentares do Arcaico Superior, associadas a plutonismos tonalíticos e granodioríticos. O último evento culminou com a estabilização do continente entre 2900 – 2600 Ma (Jelsma, Beek, & Vinyu, 1993, Gwavava & Ranganai, 2009).

Litoestratigraficamente, o cratão do Zimbabwe é constituído pelos seguintes conjuntos, do mais jovem para o mais antigo; Grupo Shamvaiano, Grupo Bulawaiano e Grupo Sebakiano.

O Grupo Shamvaiano é constituído por sedimentos dificilmente distinguíveis dos do Bulawaiano. As litologias típicas são formações ferríferas, xistos quartzíticos micáceos, filitos, grés e conglomerados. O Grupo Bulawaiano, que se subdivide em Inferior e Superior é constituído por metavulcanitos máficos (basaltos e andesitos), vulcanitos félsicos e vulcanitos ultramáficos. O Grupo Sebakiano é constituído por metassedimentos e metavulcanitos máficos a ultramáficos, representados por peridotitos, serpentinitos, talcoxistos e xistos actinolíticos, sendo os sedimentos arenáceos metamorfizados e alternados com os vulcanitos máficos.

Aos três grupos juntam-se os granitos e gnaisses, e inúmeras intrusões ultramáficas de idade pré e pós-Sebakiana e pós-Bulawaiana. Os granitos e gnaisses têm sido divididos em três classes:

complexo gnáissico-tonalítico, os granitos intermédios e os granitos tardios. O complexo gnáissico, compreende gnáisses e migmatitos cuja idade varia entre pré-Sebakiano a pós-Bulawaiano. Há inúmeros episódios de metamorfismo e granitização neste complexo. A composição é essencialmente tonalítica com alguns granodioritos, sendo constituídos essencialmente por oligoclase, quartzo, biotite e mais raramente hornblenda, sendo a microclina um constituinte raro. Os granitos intermédios são fases maciças e ligeiramente foliadas do complexo gnáissico-tonalítico, do qual teriam derivado como resultado de aquecimento e fusão local. Apresentam uma composição intermédia entre os tonalitos e os granodioritos do complexo gnáissico-tonalítico e os adamelitos e granitos que se englobam nos granitos tardios. A composição do feldspato varia de albite a oligoclase, e a microclina pode ou não estar presente. Os granitos tardios são intrusivos nos “greenstone belts” e nos gnáisses com os quais apresentam contactos bruscos. São granitos maciços e porfiróides e correspondem a adamelitos e granitos (s.s.). Mineralogicamente são constituídos por quartzo, albite ou albite-oligoclase, microclina e biotite. Estes granitos são nitidamente pós Shamvaiano. Há um aumento do teor de K_2O e diminuição no teor de Na_2O do complexo gnáissico para os granitos tardios.

3.2.3. Breve Caracterização Geotectónica e Geológica de Moçambique

A geologia de Moçambique é similar a de toda geologia africana em geral, ou seja é composta por um conjunto de cratões e cinturões móveis de idade arcaica, unidos por cinturões dobrados alongados de idade proterozoico-câmbrica cobertos por sedimentos indeformados e rochas extrusivas associadas, de idades neo-mesoproterozoica, carbónica tardia, jurássica inicial, cretácica e quaternária (GTK Consortium 2006b e Fernandes et al. 2014).

Dada a sua enorme extensão, as diferenças geológicas são muito grandes entre o norte, o centro e o sul do País. Assim, o norte é fundamentalmente proterozóico e o sul inteiramente fanerozóico, com a região centro albergando terrenos arcaicos, proterozóicos e fanerozóicos.

Os terrenos pré-câmbricos mostram uma série de estruturas lineares regionais delimitando 3 blocos tectónicos, consequência da colisão entre os vários blocos do Gondwana, cada um com características próprias (Vasconcelos & Jamal, 2010 citado por Vasconcelos, 2014): Gondwana E, Gondwana W e Gondwana S. Os blocos E e W estão separados por um limite N-S, e estes

estão separados do bloco S respectivamente pelo Cinturão do Lúrio (LTB - Lúrio Tectonic Belt) e pela Zona de Cisalhamento de Sanângoè (SSZ – Sanângoè Shear Zone).

Os terrenos fanerozóicos dividem-se em Supergrupo do Karoo (SGK) e Sistema do Rift Este-Africano (SREA) (Vasconcelos, 2014). A idade do SGK, dividido em Inferior (sedimentar) e Superior (sedimentar e ígneo), varia do Carbonífero Superior ao Jurássico Inferior (GTK Consortium, 2006; Vasconcelos & Jamal, 2010 citado por Vasconcelos, 2014), e está representado em depressões tectónicas intracratónicas profundas resultantes de rifts abortados numa fase de desmembramento do Gondwana. Segue-se a abertura do Oceano Índico como resultado da deriva continental e da dispersão do Gondwana, em simultâneo com o desenvolvimento do SREA (Vasconcelos, 2014), que teve o seu início no Jurássico e se continua até hoje (GTK Consortium, 2006b), resultando no desenvolvimento de duas enormes bacias sedimentares, Bacia de Moçambique e a Bacia do Rovuma (Shackleton, 1993 e Vasconcelos, 2014).

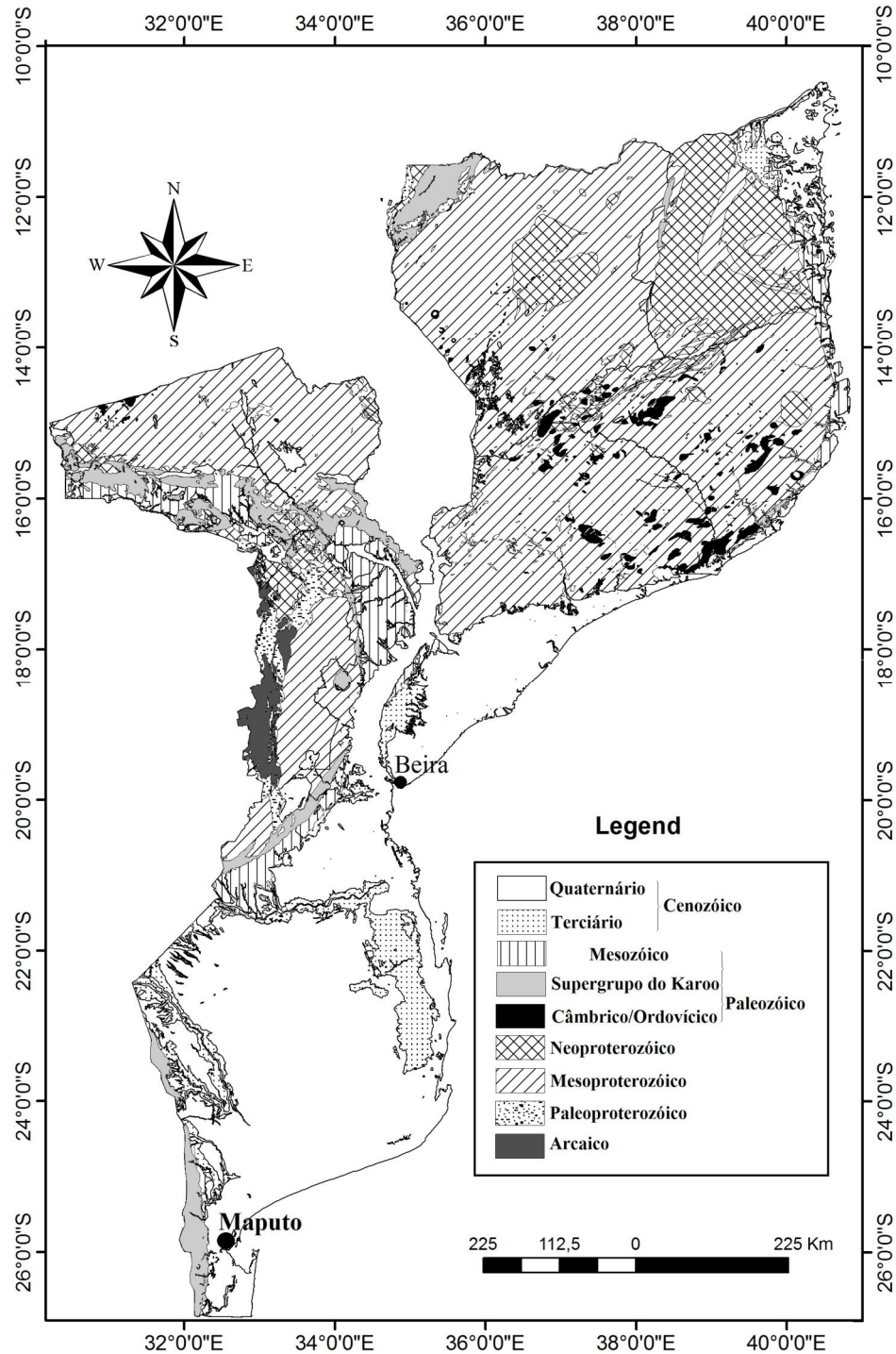


Figura 11: As grandes divisões geológicas de Moçambique (adaptado de Vasconcelos, 2014).

As formações arcaicas pertencem ao Cratão do Zimbabwe e estendem-se por cerca de 350 km ao longo da fronteira com aquele País, sendo-lhe atribuída uma idade > 2500 M.a., podendo

subdividir-se em formações do soco cristalino granitóide e formações de cinturões de rochas verdes supracrustais.

As formações paleoproterozóicas distribuem-se em três regiões geográficas do país, extremamente distantes umas das outras: (i) em Manica, ao longo da fronteira com o Zimbabwe, bordejando as formações arcaicas; (ii) em Tete, em duas manchas isoladas perto do Songo e uma perto de Moatize; e (iii) no extremo NW do Niassa, junto ao Lago Niassa. As formações mesoproterozóicas constituem a maioria da zona norte e grande parte da zona centro, ocorrendo nos três blocos gondwânicos atrás referidos, todos eles com complexos intrusivos e grupos supracrustais.

As formações neoproterozóicas, à semelhança das mesoproterozóicas, também ocorrem nos três blocos gondwânicos, contendo grupos supracrustais, complexos vários e o complexo alóctone de Ocua do Cinturão do Lúrio.

O Fanerozóico está representado por formações paleo-, meso- e cenozóicas. O Paleozóico está representado por intrusões câmbrias e ordovícicas espalhadas pelas regiões NE e NW do País, e por formações sedimentares carboníferas e pérmicas do SGK que se estende até ao Jurássico Inferior, onde ocorrem as formações ígneas do fim do Karoo. O Mesozóico (sem contar com as formações do SGK atrás referidas) e o Cenozóico são constituídos formações sedimentares e ígneas ligadas ao SREA (Vasconcelos, 2014).

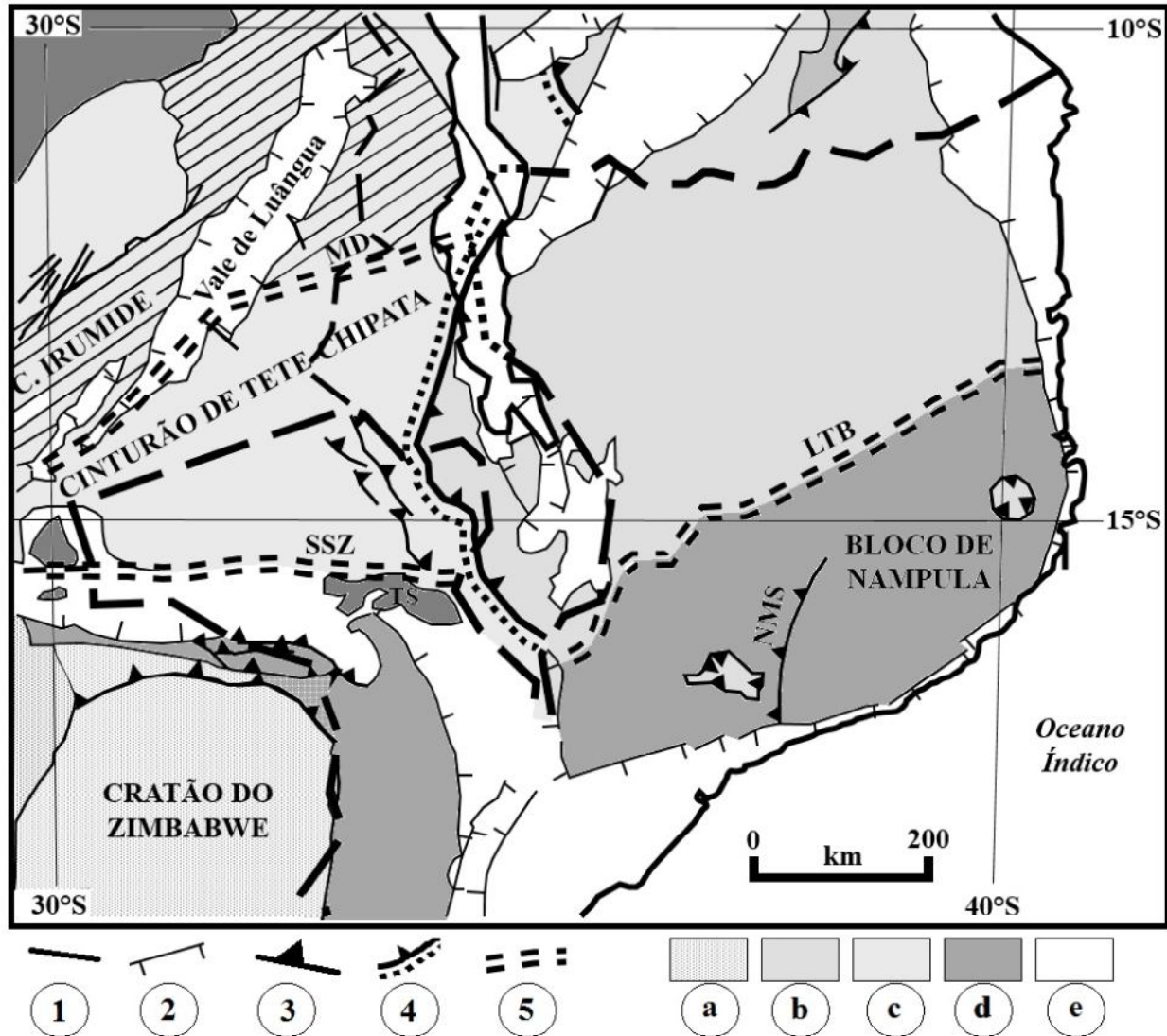


Figura 12: Terrenos precâmbrios de Moçambique. 1. Falha; 2. Falha normal; 3. Limites entre terrenos; 4. Cavalcamento; 5. Zona de cisalhamento; a. Cratão; b. Gondwana Este; c. Gondwana Oeste; d. Gondwana Sul; LTB. Cinturão do Lúrio; SSZ. Zona de Cisalhamento de Sanângoé; NMS. Cisalhamento de Namama; TS. Suite de Tete (adaptado de Vasconcelos, 2014).

3.2.4. Geologia da área de estudo

Do ponto de vista geológico, o depósito de argilas de Cafumpe está contido na folha 1932/1933 da carta geológica Moçambique na escala 1:250000 publicada pela direção Nacional de Geologia e faz parte do grupo de Chimoio intergada no complexo de Bárue, sendo considerado resultante da alteração residual de gnaiss félsico biotítico, metagranitos (gnaisse do monte chissui) pertencente á idade mesoproterozóico. A região é limitada a Norte, Sul, Oeste e Sudeste por um

conjunto de rochas paragneisse migmatítico e a nordeste por metassedimento siliciclástico pertencentes à idade mesoproterozóica.

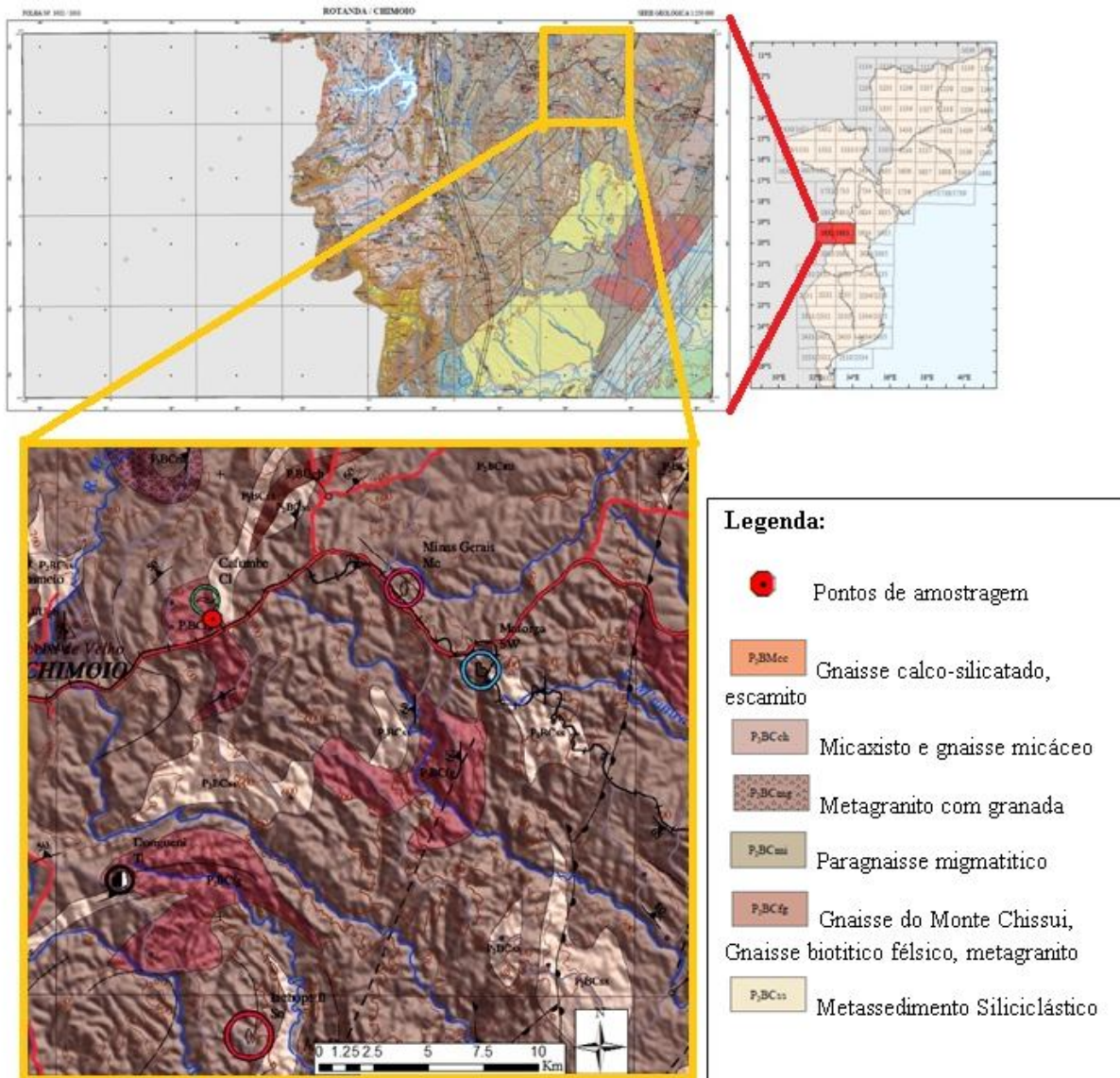


Figura 13: Mapa geológico da área de estudo

CAPÍTULO IV: MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Colheita de Amostras

Tendo em atenção os objectivos deste estudo, não se pretendeu efectuar uma amostragem exaustiva de todos os níveis argilosos do depósito de Cafumpe, mas sim uma focada naqueles que apresentam maior potencial como recursos em argila, para a sua posterior caracterização.

Os possíveis locais para amostragem eram localizações precisas correspondentes ao depósito que se encontra em exploração pela fábrica de cerâmica de villa pery. As coordenadas dos pontos de amostragem foram adquiridas através do GPS do modelo “Garmin 72H”. No levantamento efectuado, usou-se o Sistema de Coordenadas em minutos decimais, e posteriormente foram convertidas em coordenadas rectangulares U.T.M. – WGS84 (Universal Transverse Mercator – Datum WGS84) de modo a ficar adequadas com o sistema de coordenadas da carta geológica e da carta cartográfica (figura 14).

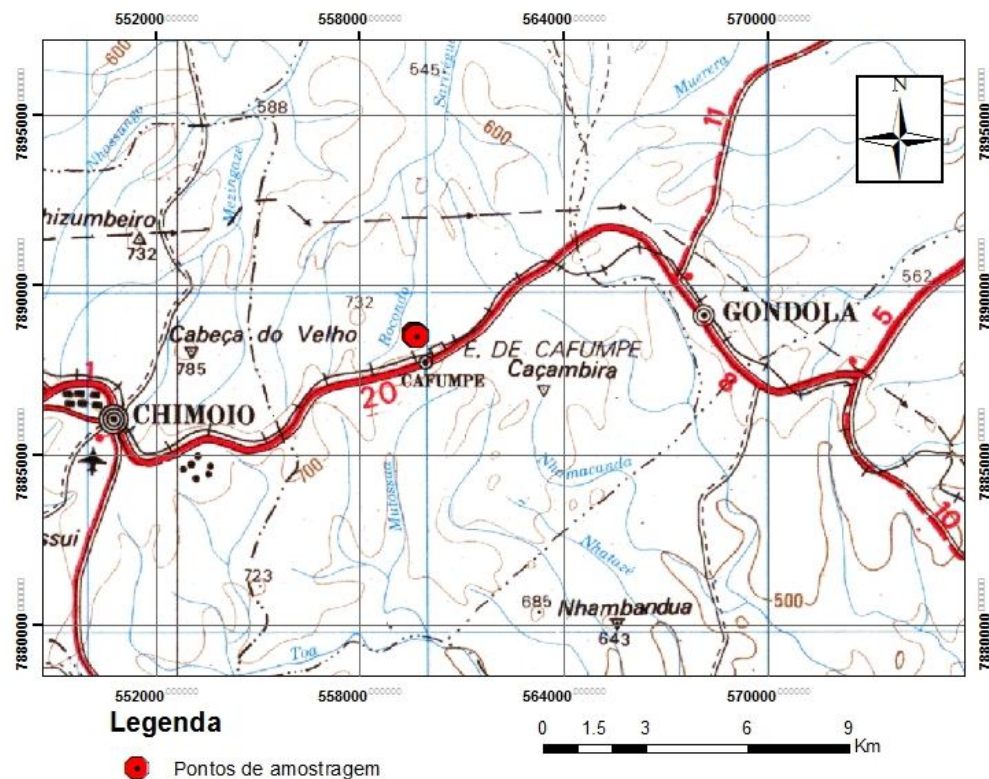


Figura 14: Extrato da carta cartográfica na escala 1/250000 mostrando a localização da amostragem.

Foram colhidas 30 amostras (Figura 15) do mesmo depósito pertencentes a idade mesoproterozóica. Porém, dentre elas somente 12 amostras foram selecionadas para o estudo e caracterização em função da cor e potencial em argila, tal como se apresenta na figura abaixo.



Figura 15: Localização dos pontos de amostragem (Imagem de satélite obtida do Google earth)

4.2. Caracterização do Depósito

As amostras em estudo foram colhidas em afloramentos da frente de desmonte, predominantemente composta por bancadas decimétricas a métricas areno-siltíticas, de cor avermelhada, contendo por vezes seixos isolados, nas quais se intercalam níveis siltítico-arenosos de menor espessura e tonalidades vermelhas ou cinzentas, mal consolidadas, que por vezes se apresentam com a coloração amarela, passando por castanha avermelhada até esbranquiçada.

Na figura 16 apresenta-se a imagem da frente ativa de exploração de argilas com alternância de bancadas siltítico-argilosas vermelhas, amarelas e cinzentas.

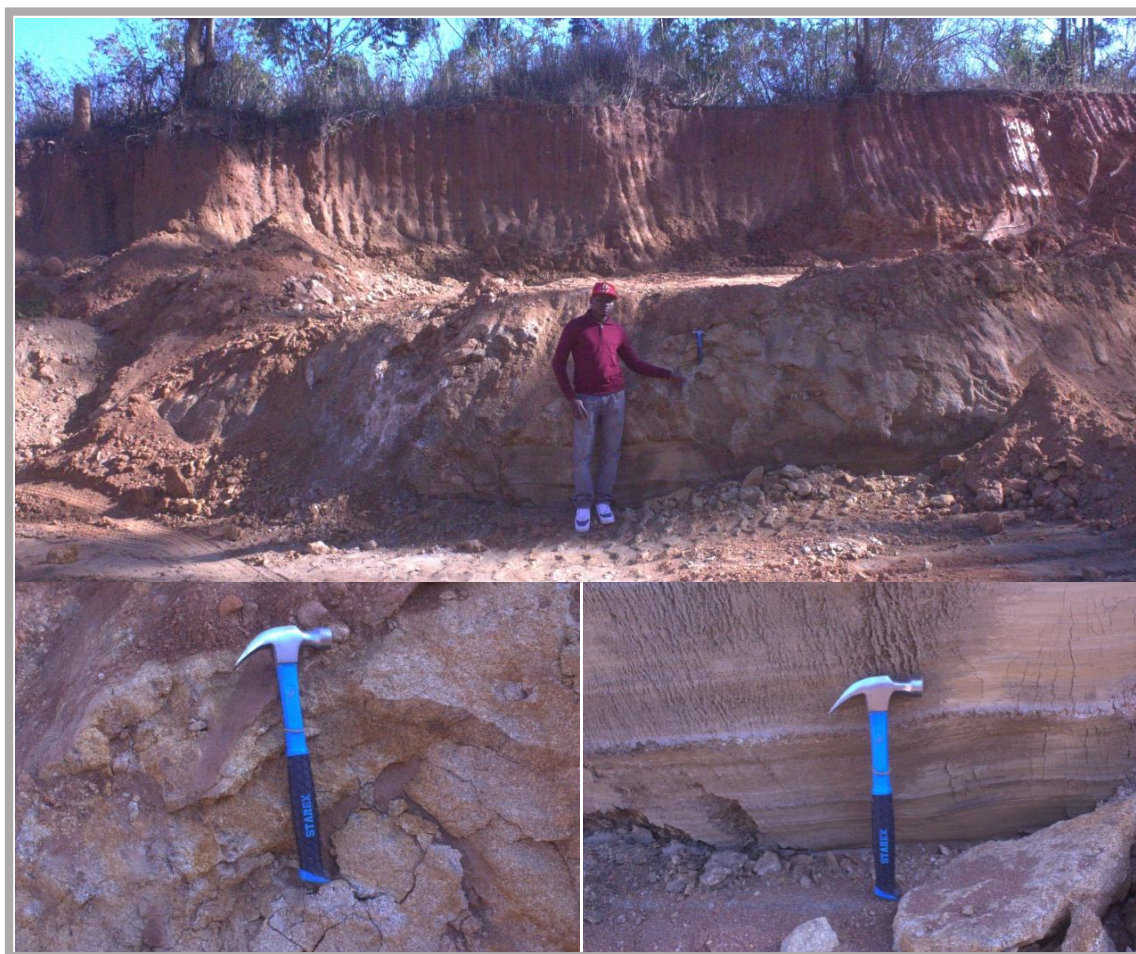


Figura 16: Frente ativa de exploração de argilas com alternância de bancadas areia-siltítico-argilosas vermelhas, amarelas e cinzentas.

Nos afloramentos amostrados a argilização é relativamente pouco intensa, e os níveis areno-siltíticos apresentam uma cor tipicamente avermelhada, conferida pela presença de óxidos e hidróxidos de ferro formados num ambiente oxidante.

Alguns afloramentos apresentavam-se homogêneos sob ponto de vista estratigráfico, e com muita plasticidade, o que indicava um teor elevado da fração argilosa.

Na figura 17 apresentam-se a frente ativa de exploração de argilas com bancadas homogêneas e plásticas.



Figura 17: Frente ativa de exploração de argilas com bancadas homogêneas e plásticas.

As intercalações dos horizontes, embora fracamente marcadas, tendem a ocorrer mais esporadicamente. Alguns níveis, especialmente de composição argilo-arenosa, incorporam seixo miúdo disperso.

O afloramento abaixo (figura 18, 19 e 20) apresenta descontinuidade, com um aspecto heterométrico conglomerático a areno-conglomerático, com aproximadamente 3 metros de espessura. A base deste afloramento é formada por um conglomerado matriz-suportado, mal consolidado, com patine avermelhada. Os clastos são essencialmente de quartzo e quartzito com grau de arredondamento variável (arredondados, subarredondados e angulosos).



Figura 18: Afloramento com faixas de níveis conglomerático (Amostra A4).



Figura 19: Afloramento em pormenor que representa um dos pontos de amostragem (Amostra A5).



Figura 20: Pormenor da recolha da amostra

Os materiais argilosos apresentados têm características continentais bem marcadas o que se traduz pela existência de clastos de dimensão granulométrica extremamente variável, desde níveis muito ricos em componente argilosa até níveis de cascalheira. Geralmente o cascalho é maioritariamente formado por fragmentos de xisto e grauvaque, sendo ainda abundantes os fragmentos de quartzo, podendo adquirir dimensões de vários centímetros (Trindade, 2007).

Apesar de serem abundantes os níveis ricos em fracção grosseira, a matriz é, nestes casos, bastante argilosa conferindo-lhes, por isso, um comportamento plástico e possibilitando o seu estudo como possíveis fontes de matéria-prima no fabrico de produtos cerâmicos.

4.3. Preparação das Amostras

Após a colheita de amostras seguiu-se a fase do tratamento que consistiu primeiro em deixar as amostras a secar em estufas do laboratório a uma temperatura de 50° C para reduzir o teor de humidade; a temperatura usada foi suficiente para a secagem, mas de modo que não provocasse a alteração na estrutura dos minerais argilosos que são o objeto de estudo deste trabalho. Contudo, Trindade (2007) afirma que, o material argiloso deve ser tratado antes de ser sujeito a qualquer

tipo de análise desde que se tenha em conta que o tratamento a aplicar, de natureza física ou química, pode provocar alterações na estrutura dos minerais argilosos que são muito vulneráveis.

Na segunda fase de tratamento das amostras fez-se quarteamento para promover a sua máxima homogeneização e representatividade; em seguidas retiraram-se 500 gramas de cada amostra, no universo de 1000 gramas, para a separação granulométrica inferior a 63 μm por via húmida, fração esta que viria posteriormente a ser usada como base para a realização de todos os ensaios descritos ao longo do trabalho; as restantes 500 gramas foram guardadas para servir de testemunho.

Os equipamentos usados durante a preparação das amostras foram devidamente lavados, limpos e esterilizados com álcool etílico de modo a evitar a contaminação das amostras.

O fluxograma da figura 21 mostra a sequência dos métodos e técnicas laboratoriais a que as amostras foram submetidas:

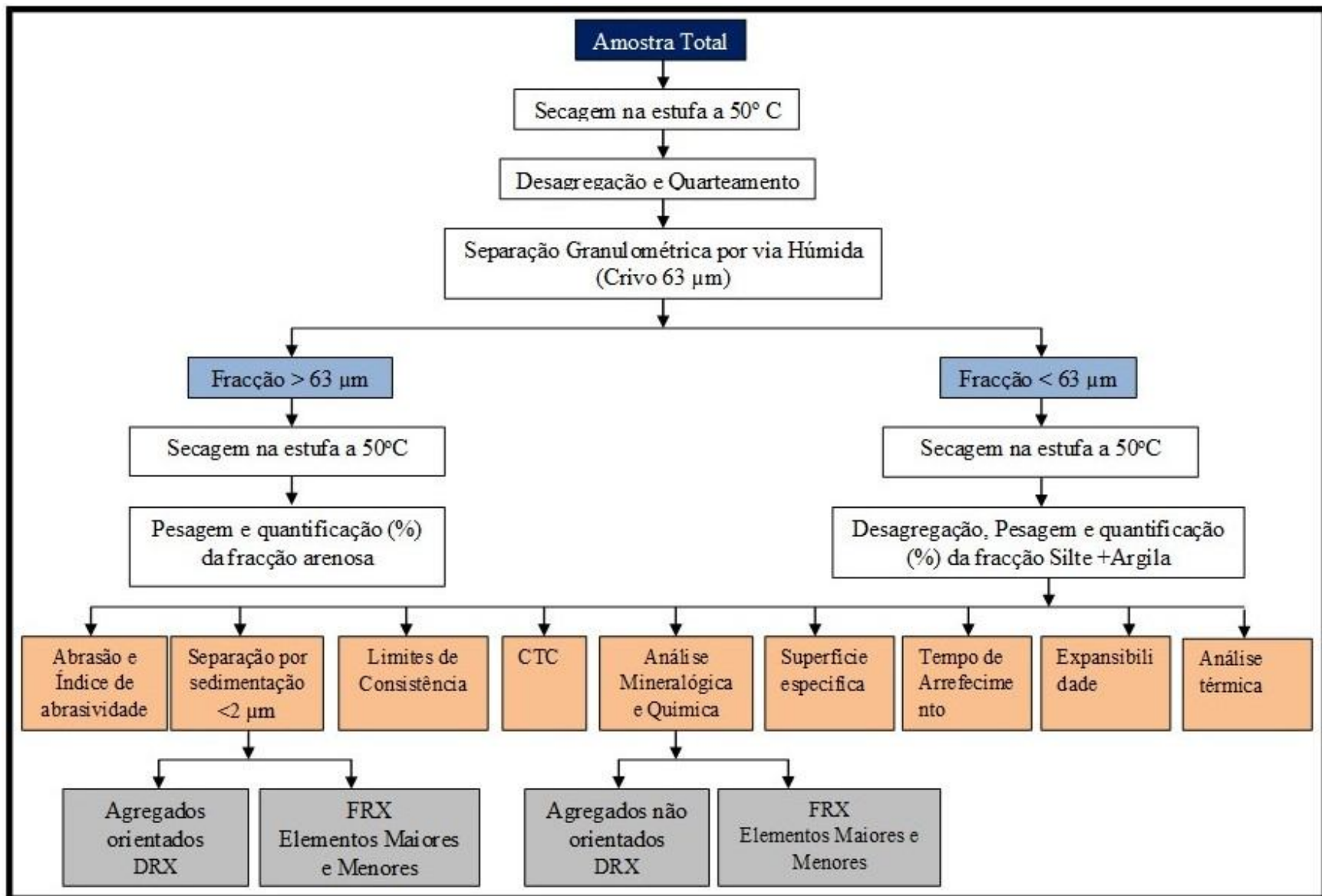


Figura 21: Fluxograma de tratamento laboratorial das amostras.

4.3.1. Separação Granulométrica por Peneiramento Via Húmida

A separação granulométrica das amostras de argila foi feita por via húmida e utilizou-se um peneiro ASTM (American Standards for Testing Materials) com malha de 0,063 mm, com os procedimentos que se descrevem abaixo:

- a) Pesou-se 500 g da amostra total em copos de polietileno de 2 litros devidamente etiquetados e adicionou-se água destilada até perfazer 1 litro;
- b) Agitou-se a mistura num agitador mecânico durante durante cerca de 10 minutos;
- b) Crivou-se a amostra com auxílio de um funil e do peneiro de 0,063 mm de forma a separar as fracções fina ($< 0,063$ mm) da grosseira ($> 0,063$ mm);
- c) Referenciou-se devidamente os copos;
- d) Colocaram-se os copos, com as respectivas amostras, numa estufa a 50°C ;
- e) Deixaram-se a secar e posteriormente pesou-se as duas fracções obtidas.

Na figura 22 apresntam-se as imagens que evidenciam as etapas de separação granulométrica com malha ASTM de $<63\ \mu\text{m}$.

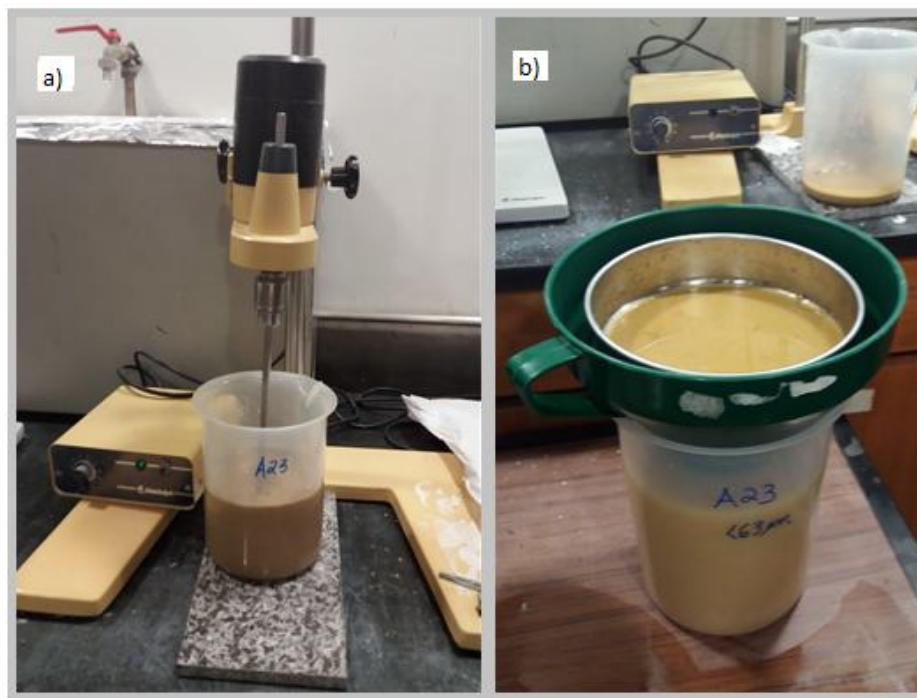


Figura 22: Etapas do processo de separação a) agitação mecânica, b) separação com peneiro de $63\ \mu\text{m}$.

Seguidamente efectuou-se o cálculo do Rendimento, como se descreve a seguir:

Rendimento

Para a obtenção das percentagens de fracção $> 0,063$ mm e $< 0,063$ mm, após peneiramento, procedeu-se ao cálculo do rendimento. Consistiu em calcular as percentagens (em peso) das determinadas fracções granulométricas, a partir da toma (em peso) de uma amostra:

$$\text{Re\%} = \frac{P_f}{P_i} \times 100$$

Re% – Rendimento em percentagem;

Pf – Peso da fracção granulométrica, seca (g);

Pi – Peso da toma inicial, seca (g).

4.3.2. Separação Granulométrica por Sedimentação

Para a obtenção da fracção argilosa ($< 0,002$ mm) utilizou-se a separação por sedimentação em meio húmido de acordo com a Lei de Stokes, segundo a qual uma esfera caindo livremente sob a influência da gravidade através de um meio viscoso atinge uma velocidade constante:

$$V \text{ (cm/s)} = \frac{g \times D^2 \times (ds - dm)}{18 \eta}$$

em que,

g – constante da gravidade (em unidades cgs);

D – diâmetro da esfera (em cm);

ds – peso específico da substância que constitui a esfera (em g/cm^3);

dm – peso específico do meio dispersante (em g/cm^3);

η – viscosidade do meio dispersante (em *poises*).

Usando água destilada como meio dispersante, com viscosidade constante para temperatura fixa (a 20°C, $\eta=1\text{cp}$), conhecendo a diferença entre o peso específico da argila e o peso específico da água e conhecendo o valor da constante g, a velocidade V, é directamente proporcional ao

quadrado do diâmetro das partículas argilosas. Com esta relação é possível determinar a profundidade atingida, quando decorridos certos intervalos de tempo, por partículas com determinado diâmetro esférico que caem numa suspensão sob efeito da gravidade (Gomes, 1988, Carvalho, 2003 e Mansa et al. 2016).

À dispersão da argila em água destilada, deve adicionar-se desfloculante, (normalmente hexametáfosfato de sódio ou ainda metassilicato de sódio), na quantidade adequada para que ela resulte perfeitamente desfloculada. A concentração de sólidos da suspensão não deve ser superior a 1-2% em peso/volume. A queda das partículas argilosas não obedece perfeitamente à Lei de Stokes porque as partículas não são esféricas, estas possuem cargas eléctricas e a queda não é perfeitamente livre.

A tabela 2 contém os tempos de sedimentação para partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) igual ou inferior a 0,002 mm para uma queda de 20 cm, em função das temperaturas mais vulgares nos laboratórios, considerando para a densidade da amostra $d_s=2.65 \text{ g/cm}^3$ (peso específico médio das partículas de argila).

Tabela 2: Tempos de sedimentação para partículas com d.e.e. < 0,002 mm.

Temperatura (° C)	Tempos (h:m:s)
17	16:48:16
18	16:22:25
19	15:58:08
20	15:35:01
21	15:12:00
22	14:50:33
23	14:29:01
24	14:08:49
25	13:49:24

O fraccionamento do sedimento permite eliminar ou reduzir significativamente a abundância de alguns minerais (feldspato, calcite, hematite, goetite, muscovite, quartzo, etc.) frequentemente

associados aos minerais argilosos, cuja presença fica dificultada quando observados nos difractogramas de raios-x, interferindo assim na análise dos dados.

Procedimento experimental:

- a) Pesou-se 20 g de amostra $< 0,063$ mm (previamente desagregada num almofariz de porcelana) em copos de polietileno de 1 litro;
- b) Adicionou-se água destilada até perfazer 700 ml;
- c) Adicionou-se 4 gotas de hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}(\text{PO}_4)_6$) a 1%;
- d) Agitou-se a mistura num aparelho de ultrassom durante 1 minuto;
- e) Colocou-se a referida suspensão numa proveta de 1000 ml, onde foi assinalada a altura de queda de 20 cm (com uma marca aos 1000 ml e outra 20 cm abaixo);
- f) Adicionar água destilada até perfazer o volume de 1000 ml;
- g) Agitou-se a suspensão e deixou-se em repouso;
- h) Esperou-se o número de horas necessárias para que qualquer partícula com dimensão $2\ \mu\text{m}$ (existente no topo da coluna de suspensão no início da sedimentação) pudesse cair 20 cm (de acordo com o Quadro acima);
- i) Retirou-se o volume correspondente aos 20 cm de queda para um copo devidamente referenciado;
- j) Repetiu-se os passos das alíneas g), h) e i) até que o volume de suspensão correspondente aos 20 cm de queda se apresentasse límpido, ou seja, sem partículas $< 0,002$ mm em suspensão;
- k) Colocou-se os copos numa estufa a 50°C , até que se completasse evaporação da água;
- l) Após secagem, as amostras foram pesadas e calculou-se as percentagens.

Na figura 23 apresentam-se as imagens que evidenciam as etapas de separação granulométrica por sedimentação.

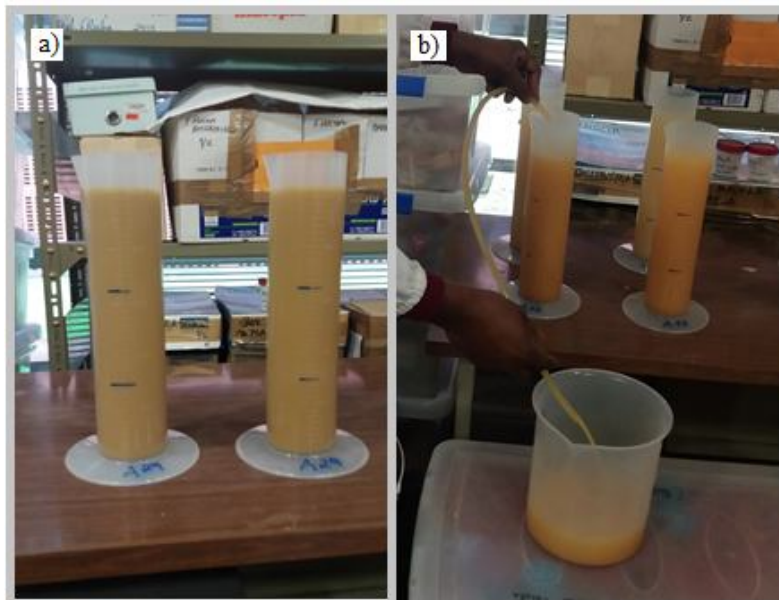


Figura 23: Etapas de separação granulométrica por sedimentação a) provetas com suspensão em repouso, b) separação da fração $<2\ \mu\text{m}$ por sifonação.

4.4. Superfície Específica

A superfície específica de uma argila é definida como sendo o somatório das áreas das superfícies externa e interna do cristal, por unidade de massa, mensurável em função da absorção de moléculas de água e expressa em metros quadrados por grama (m^2/g) (Carvalho, 2005). É influenciada por vários factores tais como:

- ✚ Densidade;
- ✚ Distribuição dimensional do grão;
- ✚ Regularidade da (s) superfície (s).

Esta propriedade pode ser avaliada através de métodos directos e indirectos. Nos métodos directos a dimensão das partículas, a distribuição dimensional e a forma das partículas determinada pela microscopia eletrónica são usadas juntamente com a respectiva densidade para a sua determinação. Nos métodos indirectos adoptam-se processos que envolvem a medição de algumas propriedades que são quantitativamente dependentes de Superfície Específica das partículas (Velho et al., 1998). Segundo este autor, o problema dos métodos directos, é que para os minerais argilosos, os mesmos apresentam partículas com diferentes factores de forma

(diâmetro/espessura) e o diâmetro médio não define com precisão uma determinada amostra, de tal forma que, a medida que o diâmetro da partícula aumenta, aumenta também a sua espessura.

As argilas possuem elevada superfície específica, muito relevante em certos usos industriais em que a interação sólido-fluido depende diretamente desta propriedade no sólido. Esta exprime o teor em fração argilosa ou o teor relativo de finos, médios e grossos, bem como o grau de dispersão/agregação das partículas constituintes de argila. O método utilizado foi o “multipoint BET” (com 3 pontos) e o equipamento utilizado foi o aparelho Gemini II 2370.

4.4.1. BET

Determinação da Superfície Específica, pelo método indirecto BET (Brunauer – Emmett – Teller, 1938) (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004).

Este método consiste em passar uma corrente contínua de Nitrogénio (N_2) e Hélio (He) através de uma atmosfera seca que foi arrefecida a temperatura próxima do ponto de ebulição do N_2 . Uma camada monomolecular de N_2 é adsorvida sobre as partículas da amostra, podendo ser quantificada, conhecida que é a superfície da molécula de N_2 . A temperatura da amostra é depois aumentada para a temperatura ambiente e o N_2 adsorvido é libertado sendo o seu volume medido pela segunda vez. A Superfície Específica é calculada usando os dois volumes medidos bem como a equação BET (Velho, 1993 e Gomes, 2002).

Na tabela 3 observa-se os valores da Superfície Específica próprios dos minerais argilosos mais comuns em argilas.

Tabela 3: Valores de SE correspondentes às espécies de minerais argilosos mais comuns nas argilas (Gomes, 2002).

Minerais argilosos	Superfície Específica (m^2/g)
Caulinite de alta cristalinidade	Até 15
Caulinite de Baixa cristalinidade	Até 50
Haloisite – 10 Å	Até 60
Illite	50-100
Montmorilonite	150-800
Clorite	40-80
Vermiculite	50-100
Palygorsquite	145-190
Sepiolite	230-380

As argilas que possuem valores elevados de superfície específica, são importantes para certas aplicações industriais: catálise, cerâmica, absorção e adsorção de certas moléculas, onde a interação “sólido-fluido” depende directamente da superfície específica do sólido.

A ilite e a caulinite possuem superfícies específicas de aproximadamente 50-100 e 5-15 m²/g, respetivamente. Esta propriedade dos argilominerais é muito importante na medida em que quanto maior a superfície específica, maior será o predomínio das forças elétricas (em detrimento das forças gravitacionais), na influência sobre as propriedades do solo (estrutura, plasticidade, coesão, etc.) (Gomes, 2002).

Na figura 24 são apresentados os valores da superfície específica de partículas de forma geométrica que correspondem a areias e argilas (as duas primeiras e as duas últimas, respetivamente):

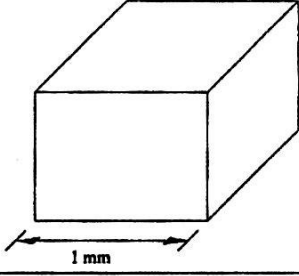
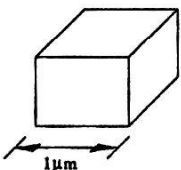
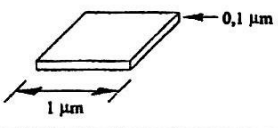
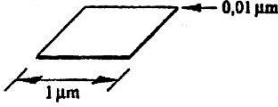
Forma / Dimensões (1)	S_{ext} (m ²)	V (m ³)	S_{ext}/V (m ⁻¹)	Sup. específica (m ² /g) (2)
	6×10^{-6}	10^{-9}	6×10^3	$2,2 \times 10^{-3}$
	6×10^{-12}	10^{-18}	6×10^6	2,2
	$2,4 \times 10^{-12}$	10^{-19}	$2,4 \times 10^7$	8,9
	$2,04 \times 10^{-12}$	10^{-20}	$2,04 \times 10^8$	75,6

Figura 24: Cálculo da superfície específica de partículas de forma geométrica simples e dimensões correspondentes a areias e argilas (adaptado de Silva, 2013)

Como se pode constatar, enquanto a forma cúbica se aproxima a uma partícula de areia, as duas partículas de forma laminar, cujas faces apresentam dimensão coincidente com as da partícula cúbica de 1µm de aresta, representam as partículas de argila.

4.5. Análise Mineralógica e Química

Para o estudo das composições mineralógica e química, recorreu-se aos métodos analíticos, Difracção de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX) em fracções inferiores 63 µm e inferiores <2µm, esses métodos são fundamentais para o estudo preciso das diferenças entre os diversos tipos de minerais de argila (Hajjaji et al. 2016 e Velde 1992). A seguir faz-se a descrição dos procedimentos adoptados na aplicação destas técnicas.

4.5.1. A Técnica de Difracção de Raios X

Os Raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W. K. Roentgen. São radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano. Gozam de propriedades importantes: penetram em matéria opaca a luz visível; activam emulsões fotográficas e alvos fluorescentes; não são afectados por campos eléctricos ou magnéticos; são refletidos, difractados, refractados e polarizados; tem accção sobre células vivas; são absorvidos diferentemente pela matéria, etc.

Contudo (Gomes, 1988) a difracção de Raios X (DRX) é a técnica muito importante, na medida em que só por si fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes numa argila. Além disso, a DRX é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil (permite vários tipos de preparação e tratamentos dos espécimes).

Os comprimentos de onda dos Raios X são cerca de 1000 vezes menores que os comprimentos de onda da luz visível e daí resultam grandes diferenças nas propriedades dos dois tipos de radiações.

A grande vantagem de utilização desta técnica advém do facto de cada espécie mineral possuir um registo de difracção típico, resultante da particularidade da sua estrutura cristalina. No entanto, como qualquer outra técnica, tem algumas limitações e muitas vezes precisa de ser complementada com informação proveniente de outras técnicas analíticas. Segundo Gomes,

(1988) a DRX tem apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente. Porém, nas argilas o número destes minerais é muito pouco significativo.

Um feixe monocromático de raios X incidindo sobre os planos reticulares dos cristais sofre difracção sempre que se verifique a equação de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Sendo:

d_{hkl} - Afastamento entre dois planos do cristal;

θ - Ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atômicos (hkl) reflectores do cristal;

λ - Comprimento de onda dos Raios X;

n – Ordem dos raios X difractados.

4.5.1.1. Princípio de Funcionamento da Técnica de Difracção de Raios X

Uma rede cristalina é uma distribuição regular tridimensional (cubica rômica, etc.) de átomos no espaço. Estes estão dispostos numa série de planos paralelos entre si, separados por uma distância d , a qual varia conforme a espécie de mineral. Para cada mineral, existem planos com diferentes orientações, cada uma, com uma distância d particular.

Assim, de acordo com a lei de Bragg, $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$.

Quando um feixe monocromático de Raios X de comprimento de onda λ , incide nos planos da rede cristalina com um ângulo θ , ocorre difracção, se a distância percorrida pelos sucessivos raios reflectidos nos sucessivos planos, diferirem em n comprimentos de onda inteiros (Figura 25).

Variando o ângulo de incidência θ , as condições da Lei de Bragg são satisfeitas pelas diferentes distâncias d das espécies cristalinas. Plotando, as posições angulares dos picos e as intensidades resultado da difracção, produz um padrão que é característico da amostra. Quando uma mistura com diferentes fases é analisada, o difractograma é formado pela adição dos padrões individuais.

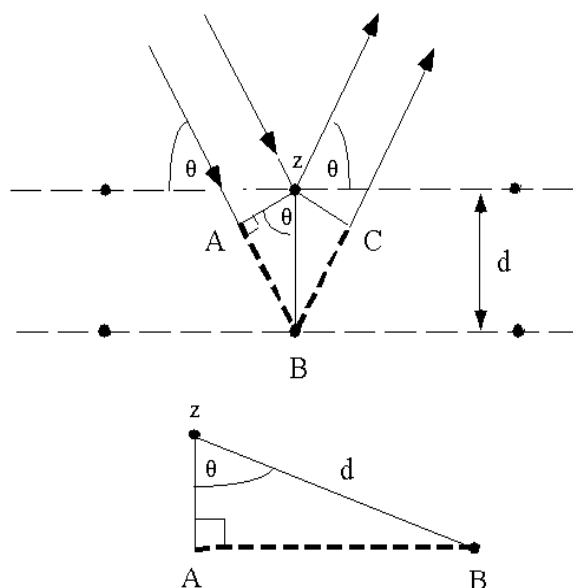


Figura 25: Derivação da Lei de Bragg usando a geometria da reflexão e aplicando-se trigonometria (adaptado de Carvalho, 2005).

Em resultado da difracção originam-se diagramas que diferem de mineral para mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos diagramas, no entanto são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais argilosas em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento (figura 26).

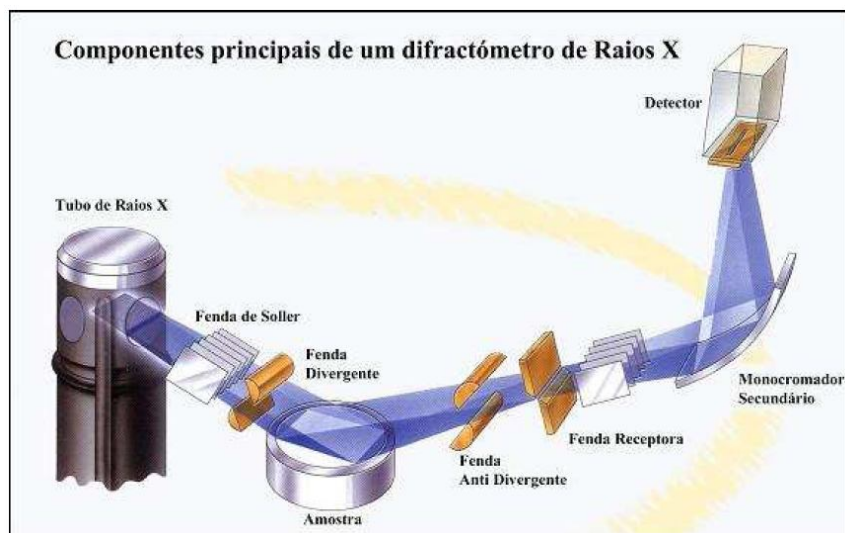


Figura 26: Esquema de um difractómetro de fonte linear.

Neste método utiliza-se um detector muito sensível aos Raios X para receber a radiação difractada. O detector é montado sobre o braço móvel de um goniómetro ligado à porta amostras por um sistema de engrenagens que comunica ao detector uma velocidade angular dupla da do porta amostras. Desta maneira efectua-se automaticamente a focalização da radiação difractada. Um conjunto de fendas próprias permite limitar a divergência vertical e angular da radiação incidente e da difractada. Os registos difractométricos ou difractogramas traduzem directamente a intensidade das riscas de difracção, os picos, em função do ângulo de difracção 2θ (Figura 27). Nos programas de medida, feitos pelo utilizador, são definidos os parâmetros instrumentais e condições de medida, tais como, ângulo 2θ inicial e final do varrimento, comprimento de onda da radiação, selecção da altura de impulsos, tipo de varrimento (contínuo ou passo a passo), velocidade de varrimento e constante de tempo.

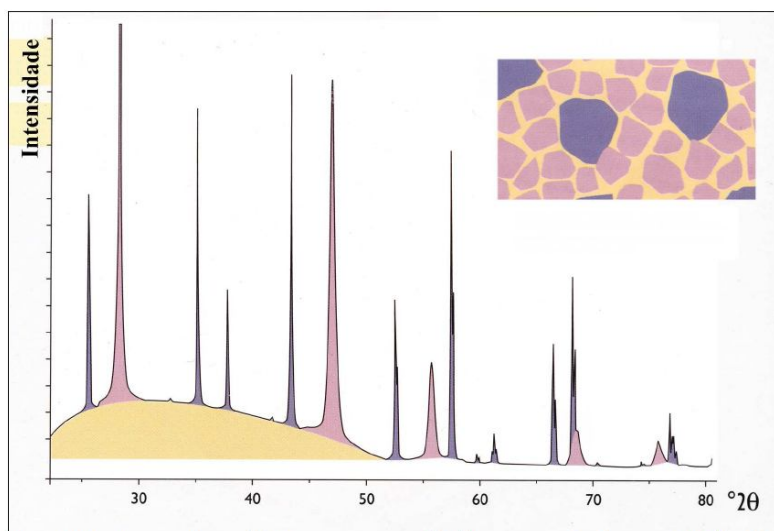


Figura 27: Esquema de um difractograma que se pode obter se a amostra fosse constituída pelos espécimes na figura em caixa; mostra as fases presentes (pela posição dos picos); a concentração das fases (pela altura dos picos); conteúdo amorfo (background).

O método analítico utilizado neste estudo foi o método das poeiras cristalinas, sendo gráfico o modo de registo do modelo de difracção (técnica de difractometria de pós). Para a obtenção dos difractogramas, utilizou-se o equipamento existente no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, um difractómetro Panalytical X'Pert, constituído por um gerador PW 1130/90 e um goniómetro PW 1050/70. (figura 28 e 29) (Mansa et al., 2016).

Na presente análise utilizou-se a radiação $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), por filtro de Ni com monocromatização não completa. As condições operacionais foram as seguintes: 30 mA, 50 kV, sensibilidade de 2×10^3 , velocidade de rotação do goniómetro de $1^\circ/\text{s}$. (Andrejkovičová et al., 2016).



Figura 28: Difractómetro usado para a Difração de Raios X.

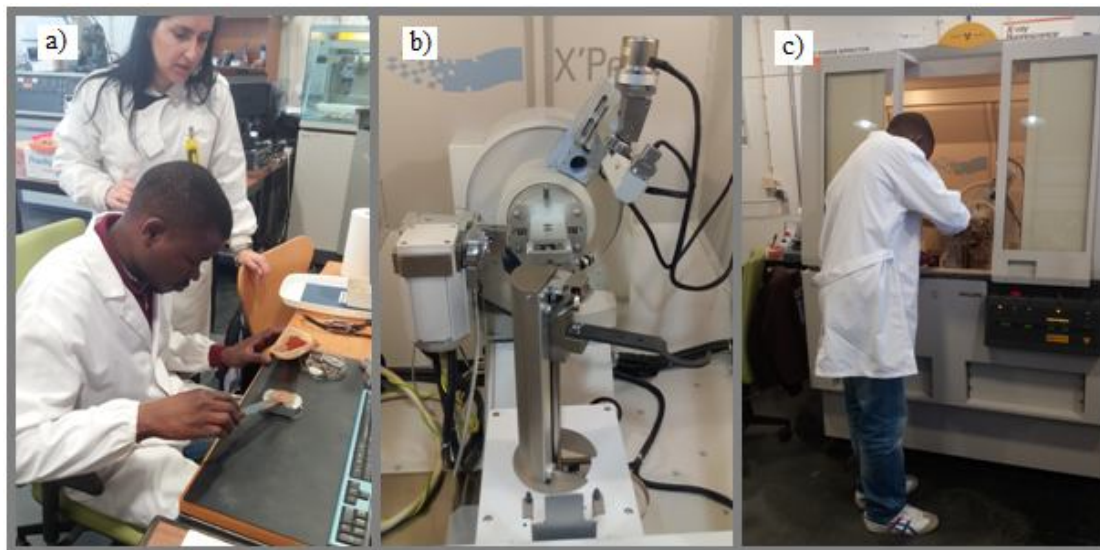


Figura 29: a) Introdução da amostra no amostrador, b) equipamentos internos do difractómetro, c) Introdução do amostrador no difractómetro.

Os registos obtidos permitiram identificar os minerais argilosos, os minerais não argilosos e proporcionar informações sobre os teores maiores e menores desses minerais.

Os difractogramas obtidos foram interpretados com base nos ficheiros do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) que contém dados estruturais retirados de difractogramas de mais de 2000 espécies minerais padrão. Entre esses dados constam os valores de d_{hkl} correspondentes as diversas difracções ou reflexões, dispostos por ordem decrescente de valor, bem como as intensidades correspondentes as difracções, para além de outros dados informativos (Gomes, 1990). Também foram utilizadas as tabelas do livro editado por Brindley e Brown (1980) para identificação complementar dos difractogramas.

4.5.1.2. Análise de Agregados Não Orientados (ANO)

Para a análise da fracção $<63 \mu\text{m}$ foram preparados para todas as amostras agregados não orientados como a seguir se descreve:

Foi retirada uma pequena porção de amostra (cerca de 1 g) previamente desagregada suavemente num almofariz de ágata (de forma a não alterar a granulometria). A amostra foi colocada no porta-amostras “standard” de alumínio, de base móvel, do Difractómetro de Raios X comprimindo levemente o pó para não ser conferida uma orientação preferencial aos cristais.

Para a obtenção dos difractogramas da fracção $< 63 \mu\text{m}$ utilizou-se um difractómetro Panalytical X’ Pert constituído por um gerador PW 1130/90 e um goniómetro PW 1050/70.

4.5.1.3. Análise de Agregados Orientados (AO)

Para análise da fracção $< 2 \mu\text{m}$ foram preparados agregados orientados das amostras como a seguir se descreve:

A partir da primeira toma de volume e tendo já os vidros para as laminas colocados em local adequado para não sofrerem perturbação e devidamente identificados, pipetou-se 1 ml de solução ($<2 \mu\text{m}$) e colocou-se cuidadosamente sobre as laminas. Ficando estas a secar a temperatura ambiente, cerca de 24 horas, como ilustra a figura 30 (Gomes, 1988).

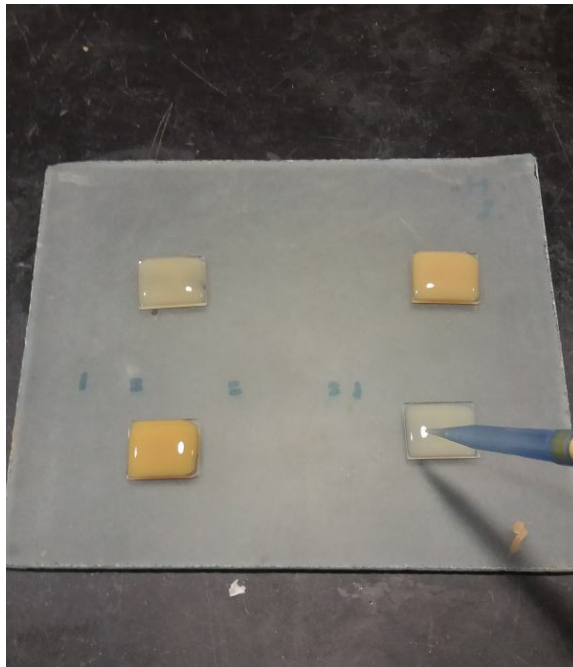


Figura 30: Lâminas com suspensões diluídas usadas para a obtenção de agregados orientados

Nos materiais, a sua identificação por difractometria de Raios X é auxiliada por meio de certos tratamentos, como a adição de líquidos orgânicos (por exemplo etilenoglicol e glicerol) e aquecimento a temperaturas determinadas (no caso a 300 °C e 500 °C). O diferente comportamento dos vários minerais a estes tratamentos vai reflectir-se nos difractogramas.

Segundo Carvalho (2005), a identificação dos minerais argilosos (ao nível dos grupos, não das espécies e variedades) necessita, muitas vezes, da conjugação dos três difratogramas (N, G e Q), segundo procedimentos propostos por Lucas, Camez e Millot (1959) e complementados por Thorez (1976) e Brindley e Brown (1980).

Na tabela 4 apresenta-se dos valores de $d(001)$ em função do tipo de tratamento propostos por Carvalho, (2005).

Tabela 4: Variação dos valores de $d(001)$ em função do tipo de tratamento (adaptado de Carvalho, 2005)

Diagnóstico	Valores aproximado $d_{(001)}$ em Å, em amostra:		
	Natural	c/Glicerol	500°
Caulinite	7	7	-
Ilite/mica	10	10	10
Haloisite	10	10	7
Paligorsquite	10,5	10,5	10,5
Sepiolite	12	12	12
Montmorilonite-Na	12	17,5	10
Esmectite	14	17,5	10
Vermiculite	14	14	10
Clorite	14	14	14

4.5.1.4. Análises Semi-Quantitativas

A semi-quantificação consistiu na medição das áreas de determinados picos registados nos difractogramas dos diversos tipos de agregados, valores que foram depois divididos pelos dos respectivos poderes reflectores, tendo em conta a radiação X utilizada. Os quocientes assim obtidos, um por cada espécie presente, foram depois convertidas em percentagens relativas, cujas margens de erro dependem muito das condições operacionais, desde a colheita de amostras no terreno ao registo e leitura do difractograma (Carvalho, 2005).

Os poderes reflectores utilizados no laboratório de difração de Raios X do Departamento de Geociências, para as correspondentes reflexões máximas, expressas pelas respectivas equidistâncias d , em Å, dos diferentes minerais, para a radiação $K\alpha Cu$ (Jeridi et al., 2008), constam das tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Poder reflector (PR) dos argilominerais mais comuns na fracção $<2 \mu m$, em agregados orientados e glicolados.

Mineral	$d(\text{Å})$	Poder Reflector
Caulinite	7,15	1
Ilite	10	0,5
Esmectite	17	4
Vermiculite	14	0,75
Clorite (550°C)	14	0,75
Paligorsquite	10,4	0,4
Sepiolite	12,1	0,5
Talco	9,3	2

Tabela 6: Poder reflector (PR) de alguns minerais comuns nas argilas fracção <63µm, pulverizada, em agregado não orientado.

Mineral	d(Å)	Poder Reflector
Filossilicatos	4,46	0,2
Opala	4,03	0,75
Quartzo	3,34	1
Feldspatos potássico	3,23-3,18	1
Zeólitos	3,97-3,93	0,8
Plagioclase	3,19-3,16	1
Goethite	4,17	1,3
Calcite	3,03	1
Dolomite	2,89	1
Siderite	2,79-2,77	0,75
Hematite	2,70	1,2
Pirite (Marcasite)	2,71	1
Anatase	3,52	1
Anidrite	3,49	1,5
Gesso	7,6	1,5
Magnetite- Maghemite	2,97-2,95	1,3
Alunites	2,99-2,96	1,3
Jarosites	5,10-5,06	1,2
Gibbsite	4,37	1,5
Akaganeite		1,3
Lepidocrocite		1,3
Bohemite		1,5
Brucite		1,4

4.5.2. A Técnica de Fluorescência de Raios X

Este método foi utilizado para a análise quantitativa dos elementos químicos maiores, menores e traço, que possuam número atómico $Z > 6$ em concentrações compreendidas entre os 100% e poucos ppm (Gomes, 1988).

O princípio teórico da FRX é o efeito da absorção fotoeléctrica: todos os elementos químicos presentes num espécime, são excitados por um feixe policromático de Raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência (Figura 31). Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detectores dos tipos proporcionais e cintilações (Gomes, 1988). Por fim, é necessário estabelecer a correlação das

intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes (Andrade, 1990 apud Terroso, 2005).

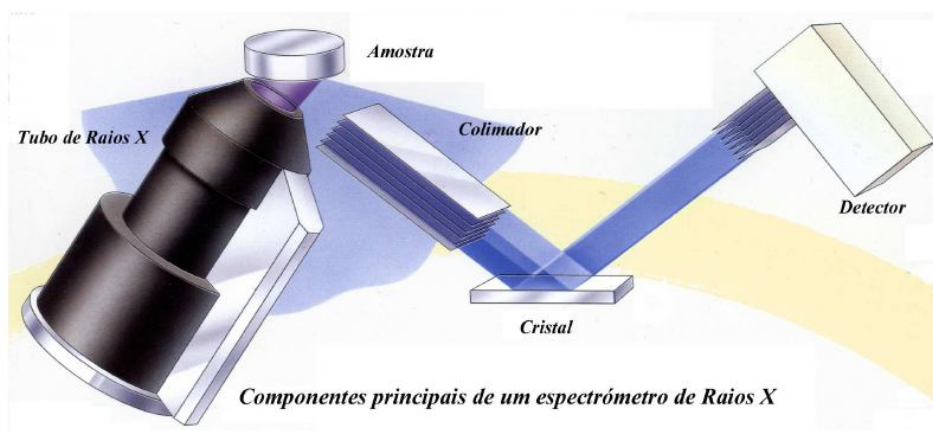


Figura 31: Esquema de um espectrômetro de Raios X.

A equação de Bragg, está também na base da interpretação dos espectrogramas de fluorescência de Raios X.

Na FRX o espécime a analisar tem um movimento de rotação sobre si mesmo com o qual é satisfeita a condição geométrica de difusão ou difracção (Terroso, 2005).

Segundo este autor, a FRX permite a obtenção de informação sobre a composição química qualitativa e quantitativa dum material. A análise de um espécime por FRX necessita de uma grande homogeneização no que respeita à distribuição das espécies químicas. Assim o espécime deve ser finamente moído (granularidade em média inferior a 50 µm) e prensado o pó obtido - pastilha prensada, ou fundido o pó obtido com o auxílio de fundente adequado - disco fundido.

Neste tipo de análise faz-se a comparação entre a informação retirada do espécime problema e a informação retirada de espécimes de referência, tendo em conta que:

$$\frac{I_{sp}}{I_{sr}} = K \times \frac{C_{sp}}{C_{sr}}$$

onde:

I_{sp} - intensidade da risca do espectro do espécime-problema, característica de determinada espécie química;

I_{sr} - intensidade da risca do espectro do espécime-referência, característica da mesma espécie química;

K - constante;

C_{sp} - concentração da espécie química no espécime-problema;

C_{sr} - concentração da mesma espécie química no espécime-referência.

A partir desta técnica foram determinados os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 total ($Fe_2O_3 + FeO$), CaO , MgO , MnO , TiO_2 e SO_3 , em discos fundidos das amostras e dos padrões.

O disco fundido permite determinar a concentração dos elementos maiores (de maiores λ) ao passo que a pastilha prensada permite determinar a concentração dos elementos menores (de menores λ). É no disco fundido que os efeitos de matriz têm maior relevância.

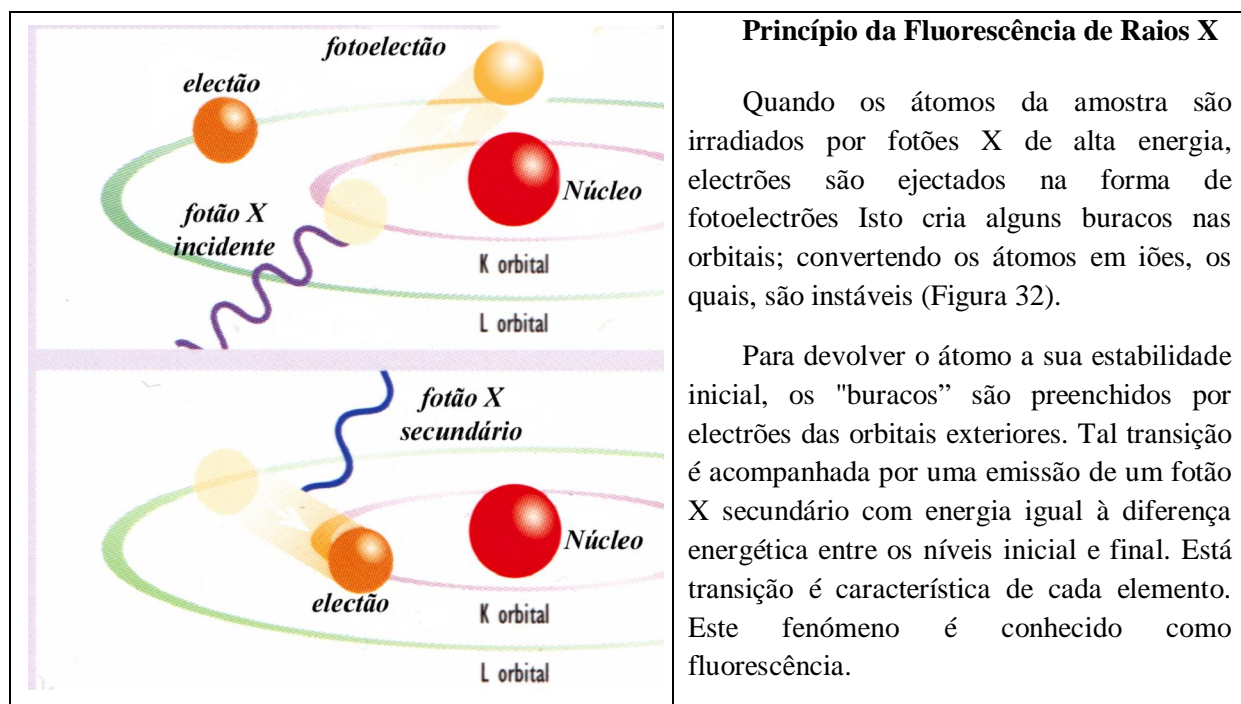


Figura 32: Princípio da Fluorescência de Raios X

Na execução dos discos fundidos foi utilizado um equipamento Philips Automatic Bead Machine "Perl'X3", que possui uma fornalha controlada por um microprocessador. As amostras são fundidas com um fundente, num cadinho de platina e depois vertidas para um molde. O aquecimento é fornecido por um gerador de baixa frequência. Durante o ciclo de produção do

disco o cadinho e o molde são encerrados pela cobertura da fornalha de forma a proteger o operador de acidentes térmicos e/ou eléctricos.

O processo produtivo dos discos fundidos no “Perl’X3” é controlado por um microprocessador que executa o programa previamente introduzido pelo operador. O operador pode introduzir até 39 programas diferentes na memória do microprocessador. A programação dos ciclos de produção e a operação do “Perl’X3” pode ser efectuada através de uma caixa de controlo, fornecida com o equipamento, ou através de um terminal de computador externo conectado com o equipamento.

Um programa pode abranger até 4 processos diferentes; cada um dos quais consiste num determinado número de ciclos de instruções. Cada um desses ciclos é apresentado por turnos e pode ser activado ou desactivado pelo operador utilizando YES ou NO na caixa de controlo.

O ciclo produtivo engloba vários processos e cada um destes tem um conjunto de instruções (Tabela 7):

Tabela 7: Intruções do ciclo produtivo

Ciclos de instruções	Processos
Primeira oxidação	Oxidação
Segunda Oxidação	
Terceira oxida	
Primeira fusão	Fusão
Segunda fusão	
Terceira fusão	
Pausa antes da moldagem	Moldagem
Moldagem	
Pausa para solidificação	
Arrefecimento natural	Arrefecimento
Arrefecimento com ar comprimido	

A operação de cada instrução pode ser controlada por diversos parâmetros: tempo, temperatura, velocidade e ângulo de agitação.

Estes parâmetros são introduzidos pelo operador através de uma caixa de controlo. Activando todos os ciclos de instruções os parâmetros são apresentados por turnos podendo ser aceites ou modificados.

A FRX não é um método analítico absoluto sendo a concentração de um elemento determinada, comparando a intensidade da radiação emitida por esse elemento na amostra problema com a

intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento, existente em quantidade conhecida numa amostra padrão. As curvas de calibração no método do padrão interno, são obtidas elaborando um gráfico onde, em abcissas é colocada a relação intensidade do elemento na amostra problema/intensidade do elemento na amostra padrão e, em ordenadas, a quantidade conhecida do elemento na amostra padrão (Gomes, 1988).

4.5.2.2. Procedimento Experimental para a Execução de um Disco Fundido:

- a)- Secar a amostra em estufa a $110 \pm 1^{\circ}\text{C}$, previamente moída em almofariz de porcelana e moinho de ágata;
- b)- Retirar a amostra da estufa passadas 12 h e deixar arrefecer num excicador;
- c)- Pesar 1,0000 g de amostra para um cadinho de platina (95 % Pt + 5 % Au), previamente tarado;
- d)- Adicionar 9,000 g de fundente - Spectromelt A12[®] (tetraborato de lítio + metaborato de lítio - 63:34);
- e)- Adicionar 0,3000 g de brometo de lítio para que o disco se solte facilmente do molde;
- f)- Misturar muito bem o fundente e a amostra com uma espátula, e levar o cadinho para o “Perl’X3”, equipamento utilizado na execução do disco fundido;
- g)- O disco será executado segundo o programa mais adequado, programa este introduzido pelo operador através da caixa de controlo do “Perl’X3”;
- h) Colocar o disco no porta-amostras do aparelho de FRX de modo que a face a ser analisada não seja a que contém a identificação da amostra.

4.5.2.3. Procedimento Experimental para a Execução de um Disco Prensado:

- a)- Secar a amostra em estufa a $110 \pm 1^{\circ}\text{C}$, previamente moída em almofariz de porcelana e moinho com contentor de ágata;
- b)- Retirar a amostra da estufa passadas 12 h e deixar arrefecer num exsicador (opcional);
- c)- Pesar cerca de 10,0 g de pó seco para um recipiente de plástico e adicionar 4 a 5 gotas de Miviol a 2% (álcool aglutinante), seguido de boa homogeneização, com uma vareta de vidro;
- d)- Colocar o pó num molde standardizado e prensá-lo numa prensa até 15 t de força,

durante 30 s;

- e)- Retirar gradualmente a pressão e deixar a pastilha secar;
- f)- Colocar uma etiqueta com a referência da amostra, numa das faces da pastilha;
- g)- Colocar a pastilha no porta-amostras do aparelho da FRX de modo que a face a ser analisada não seja a que contém a identificação da amostra.

Na realização das análises de FRX foi utilizado um equipamento Panalytical, espectrómetro Axios (Figura 33). A radiação utilizada foi Rh.



Figura 33: Aparelho usado para a Fluorescência de Raios X.

4.5.2.4. Perda ao Rubro (PR)

A Perda ao Rubro ou Perda de Peso por Ignição é expressa em percentagem, considerando o peso perdido pela amostra depois do teste (ensaio térmico), comparando o peso da amostra calcinada com o da amostra previamente seca (Gomes, 1988).

A perda por ignição deve-se à perda de água por desidratação ou desidroxilação, à combustão de matéria orgânica ou à evolução de outros voláteis (Figura 34) (Gomes, 1988).

Na análise da PR, em termos de norma, adoptou-se o procedimento utilizado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.



Figura 34: Mufla – “Carbolite Furnaces”

Procedimento Experimental:

- Pesar cerca de 1,5 g (p_2) de amostra em pó, seca previamente a 110 ± 1 °C, para um cadinho de porcelana, previamente pesado numa balança analítica (p_1);
- Colocar o cadinho numa mufla à temperatura de 1100 °C, durante 3 h;
- Depois de desligada a mufla e arrefecida até aos 100 °C, o cadinho é retirado e arrefecido à temperatura ambiente, em excicador;
- Pesar novamente o conjunto (p_3);
- A PR é dada pela seguinte expressão, em percentagem:

$$PR = \frac{(p_2 - p_1) - (p_3 - p_1)}{p_2 - p_1} \times 100 \quad \text{onde:}$$

p_1 - peso do cadinho (g)

p_2 - peso do cadinho + amostra seca (g)

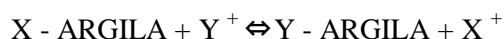
p_3 - peso do cadinho + amostra calcinada (g)

4.6. Capacidade de Troca Catiónica

Os minerais argilosos possuem propriedades de troca de iões (catiões e aniões) fixados na superfície exterior dos seus cristais, situados nos espaços intercamadas estruturais ou localizados noutros espaços interiores mas acessíveis das estruturas, por outros existentes em soluções aquosas envolventes. Esta propriedade resulta do desequilíbrio das cargas eléctricas dos minerais argilosos e pode influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas (Gomes, 1988).

O processo de troca de iões é um processo estequiométrico segundo o qual cada equivalente de um ião adsorvido pelo mineral argiloso ou argila, provoca a libertação dum equivalente de um catião anteriormente fixado.

A reacção de troca entre iões fixados na argila e os iões do electrólito pode expressar-se da seguinte forma:



O sentido em que se dá a reacção depende da natureza dos iões X e Y, das suas concentrações relativas, da natureza da argila e de reacções secundárias. Pode também, ser influenciada pela presença de matéria orgânica e pela capacidade desta para fixar iões.

A capacidade de troca catiónica é o quantitativo máximo de catiões que um mineral argiloso pode permutar, exprime-se normalmente em meq/100g. O peso dos catiões envolvidos em permutas catiónicas em argilas é muito pequeno. Por exemplo, 100 g de argila com CTC igual a 10 meq por 100 g, adsorvem somente 0,12 de Mg^{2+} .

Existem vários métodos para a determinação da CTC duma argila, mas a maioria assenta na saturação da argila com um catião adequado seguindo-se a determinação analítica da quantidade fixada desse catião.

O método consiste em saturar a amostra com uma solução de acetato de amónio durante 24 horas e, após saturação, o líquido sobrenadante é decantado (Mahmoudi et al. 2016 e Meier & Nüesch 1999). A amostra é então filtrada e lavada com álcool etílico para retirar o excesso de solução saturante, dando-se este processo por terminado quando o ião amónio livre não é detectado no

filtrado pelo reagente de Nessler (figura 27). A partir daqui separam-se os processos para a determinação da CTC global e a determinação dos cátions de troca individuais.

Para a determinação da CTC a amostra lavada e filtrada é destilada juntamente com óxido de magnésio, sendo adicionado ao destilado ácido bórico e um indicador como o verde de bromocresol. Esta solução é titulada com ácido clorídrico e, a partir do volume de ácido clorídrico gasto na titulação e quantidade de amostra utilizada, calcula-se a CTC em meq por 100 g de amostra (Figura 35).

A tabela 4 mostra alguns dos valores próprios da capacidade de troca catiónica (CTC) das principais espécies minerais argilosos (Grim, 1968 citado por Gomes, 2002). Os valores da CTC da Palygorskite e da sepiolite são relativamente baixos, da ordem de 10 meq/100g.

Tabela 8: Valores de CTC das espécies de minerais argilosos mais comuns em argilas (Gomes, 2002).

Minerais argilosos	CTC (meq/100g)
Caulinite	3 - 15
Haloisite	5 - 50
Illite	10 - 40
Clorite	10 - 40
Montmorilonite	60 - 150
Vermiculite	100 - 150
Alofana	25 - 50

Procedimento Experimental:

- Pesou-se 5 g de amostra (fracção < 0,063 mm);
- Transferiu-se a amostra para um copo de 250 ml e juntar 200 ml de uma solução de acetato de amónio 1 N, agitando até que a amostra esteja completamente embebida. Deixou-se repousar 24h;
- Preparou-se um frasco de Buchner equipado com um funil em que se coloca papel de filtro Whatman nº 542 ou MN 640d;
- Transferiu-se a amostra para o funil e filtrou-se o líquido sob sucção a baixa pressão. Adicionou-se lentamente álcool etílico para lavar o excesso de acetato de amónia;

- e) Reservou-se a solução lexiviada para a determinação das bases e da acidez de troca;
- f) Testou-se o filtrado (com um tubo de ensaio) com o reagente de Nessler, até que não seja detectado ião de amónio livre (ou seja, a solução não ficar cor-de-laranja);
- g) Transferiu-se a amostra (o filtro + amostra) para um balão de destilação. Juntou-se 2 g de óxido de magnésio e cerca de 200 ml de água destilada;
- h) Colocou-se um Erlenmeyer, contendo 50 ml de ácido bórico a 4 % e 4 a 5 gotas de verde de bromocresol, a recolher o destilado;
- i) Ligou-se o sistema de refrigeração e destilou-se cerca de 100 ml do conteúdo do balão;
- j) Titulou-se o destilado com ácido clorídrico 0,1 N. O ponto de equivalência é atingido quando o indicador muda de azul para verde;
- k) Registou-se o volume de HCl gasto na titulação - x (ml).

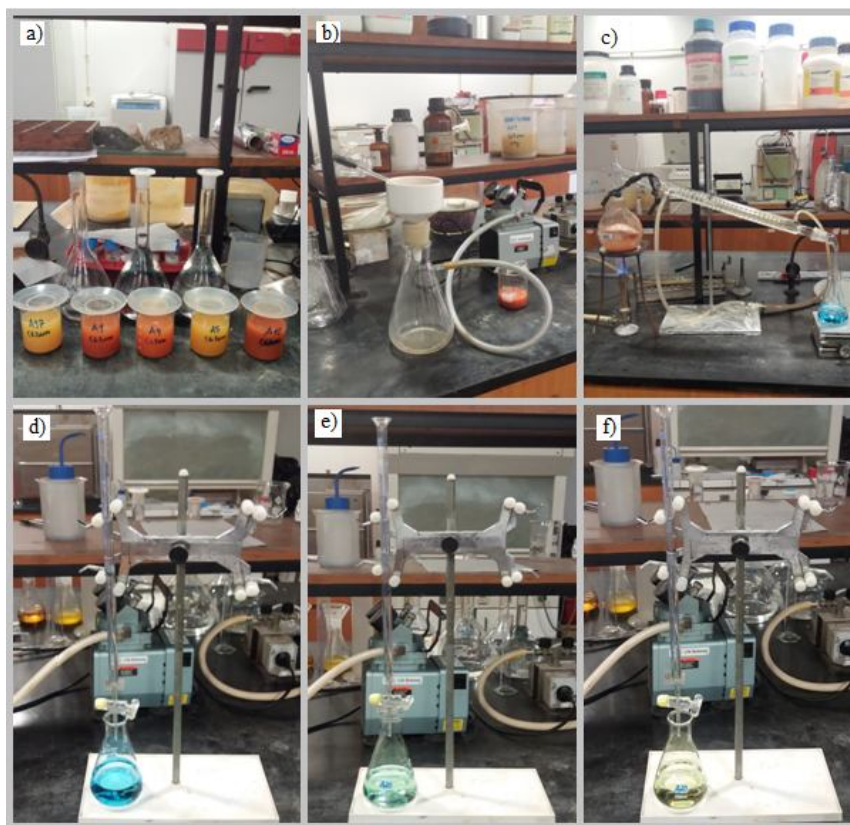


Figura 35: Determinação da capacidade de troca catiónica, a) saturação da amostra em acetato de amónio, b) filtração mistura, c) processo de destilação, d) titulação da solução antes do ponto de viragem (azul), e) Titulação no ponto da viragem (verde), f) titulação depois do ponto da viragem (amarelo).

A capacidade de troca catiónica, T, exprime-se em meq/100g.

$$T = X \text{ ml} \times 0,1 \times 100/m$$

Sendo que,

X - volume de HCl gasto na titulação (ml);

m - massa da amostra tomada para análise (g).

Para determinação da concentração dos catiões de troca (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+}) foi utilizada a absorção atômica aplicando a norma US EPA Method 7000B, (2007).

4.7. Abrasão e Índice de Abrasividade

A abrasividade de uma amostra traduz-se pela capacidade desta desgastar, por fricção (perda de peso) e por unidade de área, um material de referência de dureza superior, traduzida na abrasão e no índice de abrasividade (IA), respectivamente.

Neste ensaio emprega-se um recipiente de ensaio de forma cilíndrica com terminação cónica contendo uma suspensão, onde se insere um êmbolo que, por sua vez, sustenta um cilindro metálico contendo dois anéis de borracha na extremidade deste e distam cerca de 3 mm de uma rede de bronze de malha quadrada. A rotação do êmbolo, traduzida pelo número de revoluções previamente seleccionado, induz as partículas da suspensão a ter um movimento caótico dentro do recipiente de ensaio, exercendo fricção entre as borrachas e a rede, desgastando a rede metálica e, conseqüentemente as borrachas. Este desgaste denominado Abrasão é directamente proporcional à diferença de peso da rede metálica entre o início e o fim do ensaio. A rede no final do ensaio, deve apresentar o entrelaçado da malha intacto.

O teste da abrasividade foi realizado em amostras da fracção < 0,063 mm recorrendo a um abrasímetro Einheler AT-1000 a 1800 rpm em conformidade com as recomendações citadas por Terroso (2005) e Velho, (2003) seleccionando 174000 revoluções que correspondem a cerca de 96 min de duração do ensaio. Este valor poderá ser elevado no ensaio de algumas amostras, uma vez que provocaria o rompimento da rede antes da finalização do ensaio. Desta forma, é necessário reduzir as revoluções para valores mais baixos, sendo posteriormente efectuada a correcção proporcional da abrasão ou do índice de abrasividade para as 174000 revoluções.

Procedimento Experimental:

- a) Pesou-se 50 g de amostra para 500 ml de água destilada;
- b) Estabilizou-se a solução com 4 gotas de desfloculante (hexametáfosfato de sódio a 1%);
- c) Agitou-se a solução 5 min com agitador mecânico e 5 min no ultrasons;
- d) Pesou-se a caixa de petri vazia e em seguida pesou-se a mesma caixa de petri com a malha previamente limpa e registrou-se o valor;
- e) Preparou-se o abrasivímetro (a preparação consistiu em colocar a rede e as borrachas nos devidos lugares);
- f) Verteu-se a amostra no copo do abrasivímetro;
- g) Programou-se o aparelho para 174000 revoluções (prog. 5) e anotou-se o tempo durante o qual decorre o ensaio;
- h) Retirou-se a malha do aparelho, lavou-se com água destilada, secou-se com ar comprimido até que ficasse completamente limpa e colocou-se na estufa a 50 °C;
- i) Retirou-se a malha seca da estufa e pesou-se novamente.

Na figura 36 apresentam-se as imagens que evidenciam algumas etapas do ensaio de Abrasividade.



Figura 36: a) Rede com a fita vermelha antes do uso no aparelho, b) abrasivímetro em funcionamento, c) rede com a fita vermelha desgastada depois do uso.

A abrasividade (A) foi determinada pela diferença de peso inicial e final.

$$A = P_i - P_f$$

O índice de abrasividade (IA) foi determinado a partir da fórmula:

$$IA = \frac{(P_i - P_f)}{(305 \times 10^{-6})}$$

Onde,

IA – Índice de abrasividade;

P_i – Peso inicial da rede (g);

P_f – Peso final da rede (g).

4.8. Limites de Consistência

No presente trabalho, determinaram-se os limites de consistência de Atterberg para todas as amostras colhidas no campo, com base no procedimento usado no Laboratório de Materiais do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Em geral, uma argila mais plástica tolera mais água até fluir. Isto significa que uma argila mais plástica comporta mais água, enquanto plástica, do que outra menos plástica.

Segundo Gomes, (1988), se pequenas doses de água são adicionadas, pouco a pouco, a uma argila seca, alcança-se primeiramente um estado em que a argila começa a exibir plasticidade e coerência ou coesão. Este estado corresponde à quantidade mínima de água requerida para a formação dum filme estável à volta de cada partícula, quantidade que é expressa como % da argila seca usada para teste (limite de Plasticidade - LP). Se continuar a ser adicionada mais água, a argila plástica torna-se mais mole e chegar-se-á a um estado em que começa a fluir sob a acção do seu próprio peso. Este estado corresponde ao conteúdo de água expresso como % do peso de argila seca (limite de liquidez - LL)

O conhecimento destes limites, permite de uma maneira simples e rápida dar uma ideia bastante clara do tipo de solo e suas propriedades, principalmente quando se trata de solos finos.

Para os solos em cuja textura exista uma certa percentagem de fracção fina, não basta a granulometria para caracterizá-los, pois as suas propriedades plásticas dependem do teor de humidade, além da forma das partículas e da sua composição química e mineralógica.

A plasticidade é normalmente definida como uma propriedade dos solos, que consiste na maior ou menor capacidade de serem moldados, sob certas condições de humidade, sem variação de volume. Trata-se de uma das mais importantes propriedades das argilas.

4.8.1. Limite de Liquidez pelo Método de “Fall cone test”

A determinação do Limite de Liquidez foi feita pelo aparelho denominado “Fall cone test”. O ensaio consistiu em se medir a penetração vertical que o cone padronizado sob condições especificadas de peso, ângulo e tempo de queda numa amostra de argila previamente preparada.

Para tal:

- a) Pesou-se cerca de 100g da amostra num almofariz;
- b) Adicionou-se uma certa quantidade de água destilada e amassou-se durante 10 minutos com uma espátula até que ficasse completamente homogeneizada e deixou-se em repouso durante 24h envolvido por um plástico para permitir uma maior absorção de água pelas argilas;
- c) Voltou-se a amassar e retirou-se uma porção da massa para copo padronizado com 55mm de diâmetro e 40mm de profundidade até que estivesse completamente cheio e bem compactado de forma cuidada para impedir a formação de bolhas de ar;
- d) Tarou-se o aparelho e baixou-se a ponta cone junto a superfície lisa do copo com a amostra húmida e ativou-se o dispositivo de queda;
- e) Em seguida registou-se o valor da altura de queda (a altura da queda depende do teor de humidade, que variam de 0-10 mm, 11-20 mm, 21-30 mm e de 31 mm em diante);
- f) Retirou-se uma pequena porção (cerca 10 g), pesou-se e colocou-se a cercar na estufa a 50° C e voltou-se a pesar;
- g) Repetiu-se os passos c), d), e), e f) 3 vezes com adição crescente de água.

- h) Com os valores de teor de umidade (h) e penetração (H) construiu-se um gráfico, no qual as abscissas são as penetrações e as ordenadas as correspondentes teores de umidade.
- i) Em seguida, interpolou-se uma reta entre os pontos determinados no gráfico. O LL foi expresso pelo teor de umidade correspondente à penetração de 20 mm.

Na figura 37 apresentam-se imagens que evidenciam algumas etapas do ensaio de limite de liquidez.

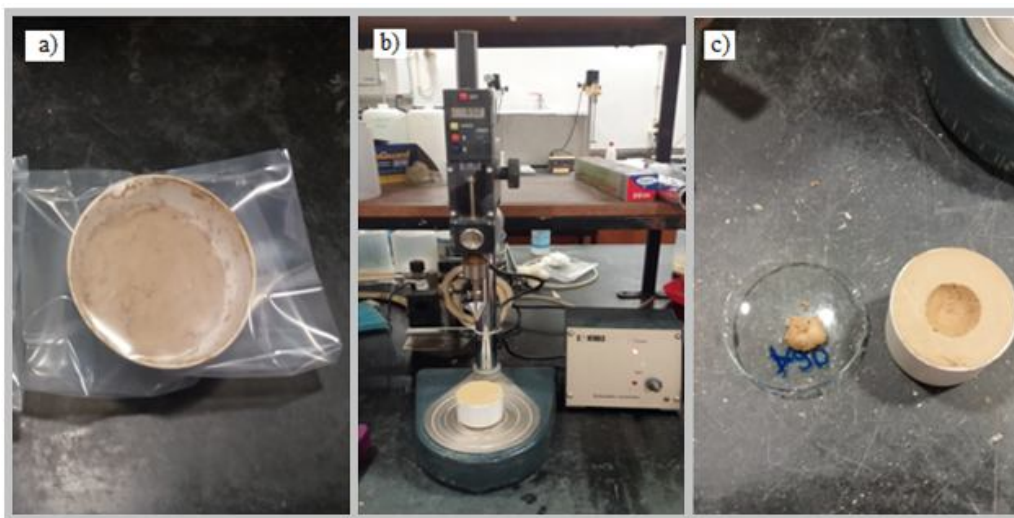


Figura 37: a) Amostra humedecida durante 24 horas, b) execução do limite de liquidez com aparelho fall cone test, c) porção retirada para pesagem e secagem.

4.8.2. Limite de Plasticidade

Foi determinado originalmente por Attemberg pelo cálculo do teor de umidade no qual o solo se começa a fracturar, quando se tenta moldar com ele um cilindro.

Modernamente o ensaio foi padronizado especificando-se que essa moldagem deve ser feita por movimentos regulares dos dedos das mão sobre uma placa de vidro fosco colocada em superfície horizontal de acordo coma figura 36. Ao rolar-se a amostra esta vai progressivamente perdendo a humidade até chegar ao ponto em que o cilindro com 3 mm de diâmetro e cerca de 10 cm de comprimento começa a partir. Determinou-se então a humidade da amostra através da média aritmética de 4 valores e esse é o Limite de Plasticidade.

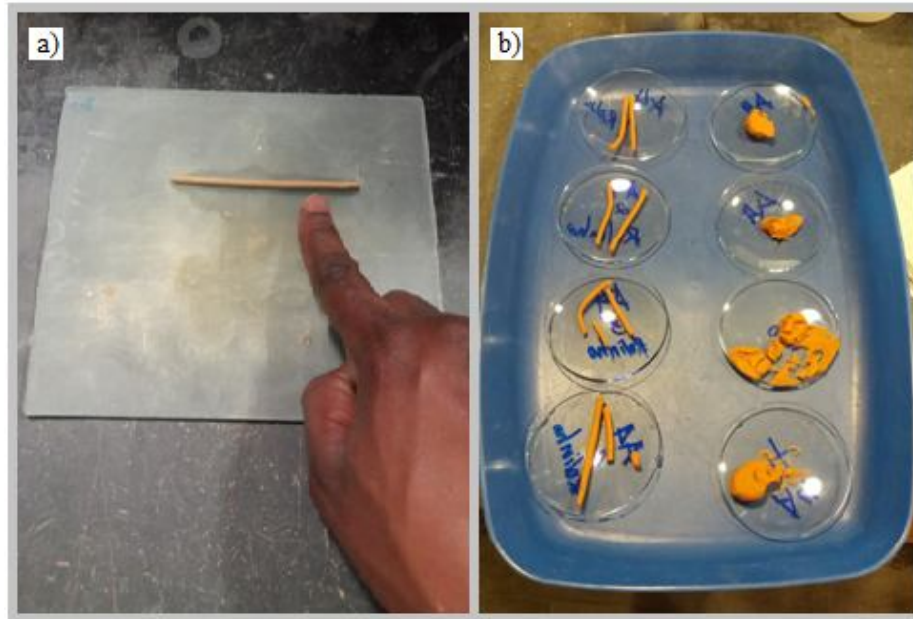


Figura 38: Determinação do limite de plasticidade, a) preparação de cilindros b) cilindros pesados em vidro de relógio.

3.8.3. Índice de Plasticidade

Denomina-se índice de plasticidade à diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade,

$$IP = LL - LP$$

Este parâmetro define a zona em que a argila se encontra no estado plástico, e é máximo para as argilas e mínimo, ou melhor, nulo para as areias, fornece um critério para ajuizar o carácter argiloso de um solo, assim quanto maior for o IP, tanto mais plástico será o solo. Sabe-se ainda que as argilas são tanto mais compressíveis quanto maior for o IP (Tabela 3).

Segundo Atterberg, os solos classificam-se em :

Tabela 9: Classificação dos solos argilosos quanto à plasticidade (Gomes 2002).

Índice de Plasticidade	Plasticidade
$1 < IP < 7$	Fracamente plásticas
$7 < IP < 15$	Mediamente plásticas
$IP > 15$	Altamente plásticas

4.9. Expansibilidade

Segundo Carvalho (2005), a expansibilidade consiste na capacidade das partículas individuais aumentarem de volume por absorção de moléculas de água ou de líquidos orgânicos, no interior das respectivas estruturas, e de o reduzirem por perda dessas moléculas, o que se consegue por aquecimento a temperaturas convenientes.

A argila é a fracção do solo responsável pela sua expansibilidade. Portanto, no que se refere a esta propriedade, as argilas podem ser classificadas como expansivas e não expansivas. Entre as primeiras encontram-se as esmectites, a vermiculite, a haloisite e os interestratificados com esmectites e/ou vermiculite. Entre as segundas, estão a caulinite, a illite, a clorite, a paligorskquite, a saponite e os interestratificados sem esmectites e/ou vermiculite.

A expansibilidade depende, principalmente, da proporção e natureza dos colóides minerais e orgânicos que entram na constituição da amostra e da proporção relativa de catiões adsorvidos. Nas argilas expansivas, os catiões de troca hidratam-se e a grande energia de hidratação envolvida é capaz de vencer as forças atractivas entre as camadas unitárias.

Deste modo, segundo Faria, (2005), o conhecimento deste parâmetro é importante, na medida em que permite prever o comportamento dos solos, e consequentemente avaliar sobre o interesse ou não na sua utilização para determinado fim.

De uma forma geral, a expansibilidade das argilas aumenta com a relação molecular sílica-sesquióxidos. Dos catiões de troca, o Na^+ determina maior expansibilidade que o Ca^{2+} ou o H^+ . O efeito do K^+ é variável com o tipo de mineral, quanto mais hidratável for o catião de troca, mais expansiva será a argila.

À semelhança dos ensaios descritos anteriormente neste trabalho, para a realização do ensaio de expansibilidade, usaram-se amostras com a fracção inferior 0,063 mm (230 mesh) obtida através do peneiro padrão da ASTM.

Procedimento Experimental:

O método utilizado para a determinação da expansibilidade foi a especificação do LNEC E 200 de 1967 “Solos – Ensaio de Expansibilidade”, que é a norma usada mais correntemente em Portugal.

Para a preparação do ensaio monta-se o aparelho e compacta-se a amostra em duas camadas aproximadamente iguais, calculando cada porção de tal modo que, após compactação, o total excedesse ligeiramente o bordo do molde. Esta operação é feita por meio de um pilão de compactação em que cada camada é compactada com 50 compressões uniformemente distribuídas. Coloca-se o aparelho dentro de um recipiente de plástico e monta-se o deflectómetro. Deita-se água destilada dentro do recipiente até ao nível da face superior da base do aparelho, e põe-se o cronómetro a funcionar, como ilustra a figura 39.

I. Preparação do material:

- a) Lavou-se todo o material e colocou-se a secar em estufa a 50°C. A pedra porosa foi lavada em água destilada, e seca a 100°C e em seguida levada ao ultrasons. (pode-se adicionar 2 gotas de HCl, 1N à água destilada);

Nota: Pela norma a amostra deve ser crivada a 0.420 ou 0.425 mm a seco, mas, para o ensaio foi crivada a 0,063mm.

II. Preparação da amostra:

- b) Pesou-se 100 g de amostra previamente desagregada, e levou-se à estufa durante aproximadamente 24 horas a 50 °C;
- c) Depois de retirada da estufa, a amostra, foi deixada a arrefecer a temperatura do laboratório durante aproximadamente 20 minutos.

III. Montagem do aparelho:

- d) Colocou-se a placa porosa sobre a base;
- e) Sobre a placa porosa colocou-se o anel mais fino com o rebordo mais largo para baixo;
- f) Encaixou-se o segundo anel por cima;
- g) Colocou-se uma porção da amostra no aparelho e, utilizando o pilão, compactou-se a amostra com 50 pancadas;

- h) Colocou-se o restante da amostra e voltou-se a compactar, novamente com 50 pancadas;

Nota: a amostra depois de compactada deve ficar abaixo do 2º anel.

- i) Retirou-se o 2º anel e com uma espátula alisou-se a superfície da amostra e, cuidadosamente retirou-se o excesso da amostra até que esta ficasse ao nível do 1º anel. Limpou-se cuidadosamente a zona envolvente do aparelho com um pincel.
- j) Pousou-se sobre o solo a placa de perspex, sem tocar no anel;
- k) Colocou-se o aparelho num tabuleiro plástico e montou-se o deflectómetro, previamente tarado, apoiando a ponta da haste no centro da saliência cilíndrica da placa de perspex. Anotou-se a leitura inicial (l_i);
- l) Encheu-se o recipiente, onde se encontra o aparelho, com água destilada até ao nível da face superior da base do aparelho e ligou-se o cronómetro.

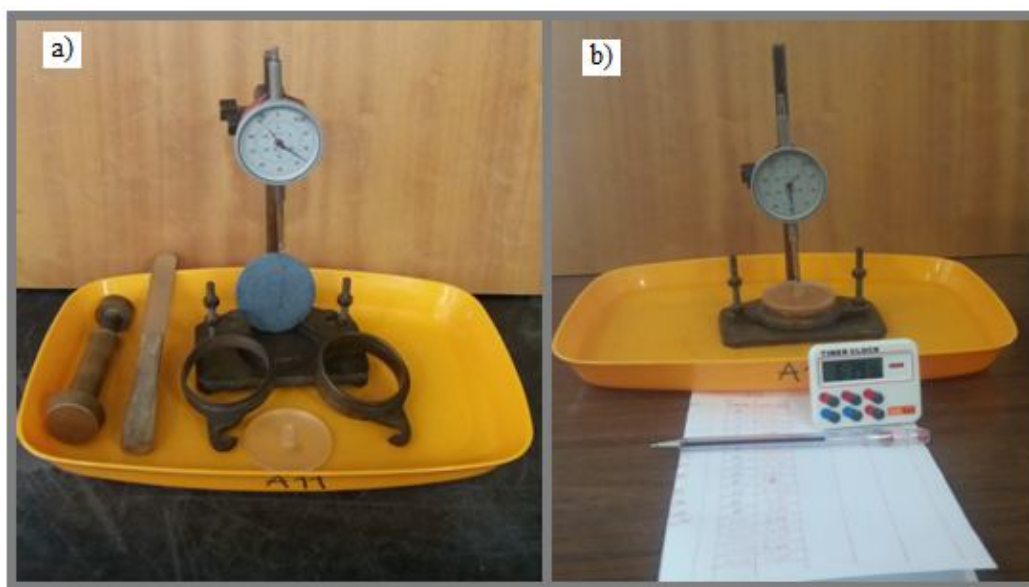


Figura 39: Determinação da expansibilidade a) Conjunto de equipamento usados no ensaio, b) Ensaio expansibilidade em curso.

Leituras:

As leituras do deflectómetro são feitas em intervalos de 1 minuto durante os primeiros 5 minutos, intervalos de 5 minutos durante os 15 minutos seguintes, intervalos de 15 minutos durante 1 hora e, de hora a hora até ao final do primeiro dia. Se no segundo dia a amostra continuar a expandir, apontar os valores também de hora a hora. Nos restantes dias apontar de 2 em 2 horas. Por vezes,

dá-se uma ligeira retracção da amostra, o que não quer dizer que o ensaio terminou, há apenas um rearranjo das partículas. O ensaio termina apenas quando a leitura no deflectómetro é estável.

O valor da expansibilidade, em percentagem, é dado pela seguinte expressão:

$$Exp = \frac{(L_f - L_i)}{15} \times 100$$

Em que:

L_f – leitura final do deflectómetro

L_i – leitura inicial do deflectómetro

4.10. Tempo de Arrefecimento

O tempo de arrefecimento foi calculado com vista a avaliar a velocidade de arrefecimento das amostras. Os dados foram depois plotados num gráfico em que colocou-se nas ordenadas a temperatura (°C) e em abcissas o tempo (min). Utilizou-se para o efeito o aparelho Dual Thermometer LT Lutron TM – 906 A.

Para a determinação deste parâmetro, adoptou-se o procedimento experimental utilizado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, como a seguir se descreve:

Procedimento experimental:

- a) Pesou-se 20 g de amostra num becker de 100 ml;
- b) Colocou-se a amostra numa estufa a 85 °C durante 24h;
- c) Retirou-se a amostra da estufa e introduziu-se nela um electrodo da temperatura a uma profundidade de cerca de 1 cm;
- d) Registou-se o decaimento da temperatura dos 60 °C à 30 °C em intervalos de 30 segundos;
- e) Parou-se o ensaio quando se atingiu uma temperatura de 30 °C.

Na figura 40 apresenta-se a imagem que ilustra o ensaio do tempo de arrefecimento.

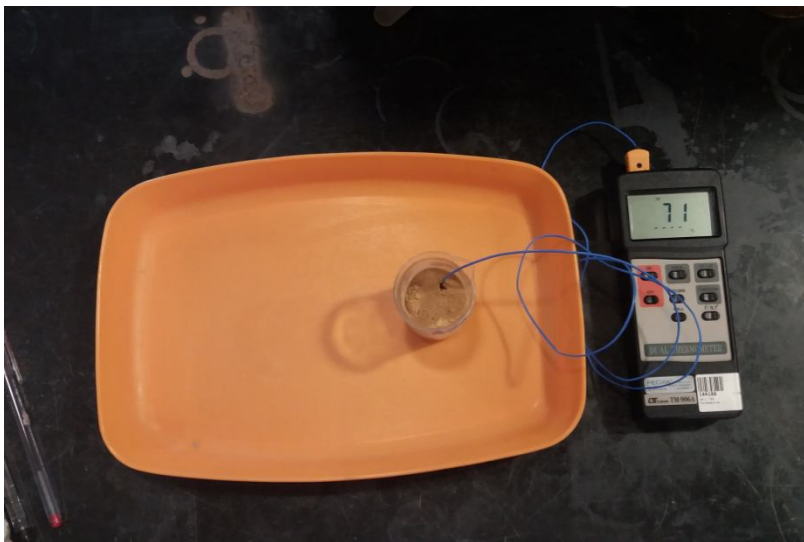


Figura 40: Determinação do tempo de arrefecimento

4.11. Análise Estatística

A utilização de técnicas geoestatísticas tem tido nos últimos anos um grande desenvolvimento, para a generalidade das disciplinas científicas. No presente estudo foram efectuadas análises univariadas de tendência central (média e mediana) e de dispersão (desvio padrão, curtose, assimetria, quartis e os valores mínimos e máximos da distribuição), bivariada através da matriz de correlação de Pearson e multivariada. Destaca-se, em particular, a técnica de análise multivariada, de entre as quais se descreve uma técnica de crescente aplicação no domínio da Geociências: a Análise de Componentes Principais (Principal Components Analysis) (Santos, 2011).

A análise estatística multivariada foi aplicada no tratamento de dados físicos, mineralógicos e químicos, efetuados no âmbito desta dissertação. Esta técnica constitui um bom complemento a outros métodos usados, contribuindo para analisar, descrever e interpretar observações multidimensionais, envolvendo mais do que uma simples variável (Santos, 2011). Além disso, é bastante útil pois permite inferir a existência de afinidades e diferenças entre as amostras e formulações analisadas.

4.11.1. Análise de Componentes Principais (ACP)

A Análise do Componentes Principais (ACP) é um método de ordenação utilizado, com frequência, em diversas áreas da Geologia. Esta análise origina eixos que estão tão próximos quanto possível de uma relação linear com as espécies (A. C. T. Q. dos Santos, 2011). É um método aplicável a bases de dados constituídas por números reais e permite encontrar os fatores que melhor explicam as parecenças e oposições entre indivíduos e variáveis. Esses fatores, hierarquizados por ordem decrescente da sua importância para a explicação da matriz de partida, constituem um sistema de eixos ortogonais onde é possível visualizar, sob a forma gráfica, as projeções dos constituintes da matriz de dados. A ACP possibilita a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras pois, embora a informação estatística presente nas n -variáveis originais seja a mesma dos n -componentes principais, é comum obter em apenas dois ou três das primeiras componentes principais mais que 90 % desta informação. O gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2 fornece um diagrama que permite a visualização dos pontos no espaço n -dimensional. Este método consiste então em interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificar as variáveis originais com maior peso na combinação linear das componentes principais mais importantes (Rollinson, 1993).

Neste projeto de investigação foi utilizado o programa SPSS 23 para a análise estatística descritiva, XL Stats acoplado ao Excel para efetuar a ACP e o Excel onde foram processados os dados de modo a representar as amostras e as variáveis nos principais planos fatoriais.

A interpretação da ACP baseia-se na análise do relatório contendo os valores próprios e a variância percentual explicada por cada eixo, assim como o diagrama de ordenação obtido por execução do programa.

CAPÍTULO V:

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Análise Granulométrica

Os resultados da análise granulométrica por peneiração e por sedimentação com base na lei de Stock estão sintetizados na tabela 10. Neste trabalho irá ser utilizada a classificação proposta pelo *Soil Survey Staff* do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América do Norte que é uma classificação descritiva baseada nas razões entre classes texturais e nas nomenclaturas associadas, permitindo a distinção precisa entre os diferentes tipos de amostras.

Tabela 10: Parâmetros granulométricos das amostras analisadas

Amostra	% Areia ($>63\ \mu\text{m}$)	% Silte ($2-63\ \mu\text{m}$)	% Argila ($<2\ \mu\text{m}$)
A1	40.60	36.26	23.14
A4	62.60	26.54	10.86
A5	40.37	35.32	24.32
A10	61.08	25.17	13.75
A11	67.13	21.44	11.43
A17	25.22	41.41	33.37
A19	68.37	20.48	11.15
A20	60.32	29.33	10.35
A23	60.12	24.72	15.16
A24	62.47	16.36	21.17
A25	68.21	19.67	12.12
A29	53.41	13.96	32.62
Média	55.83	25.89	18.29

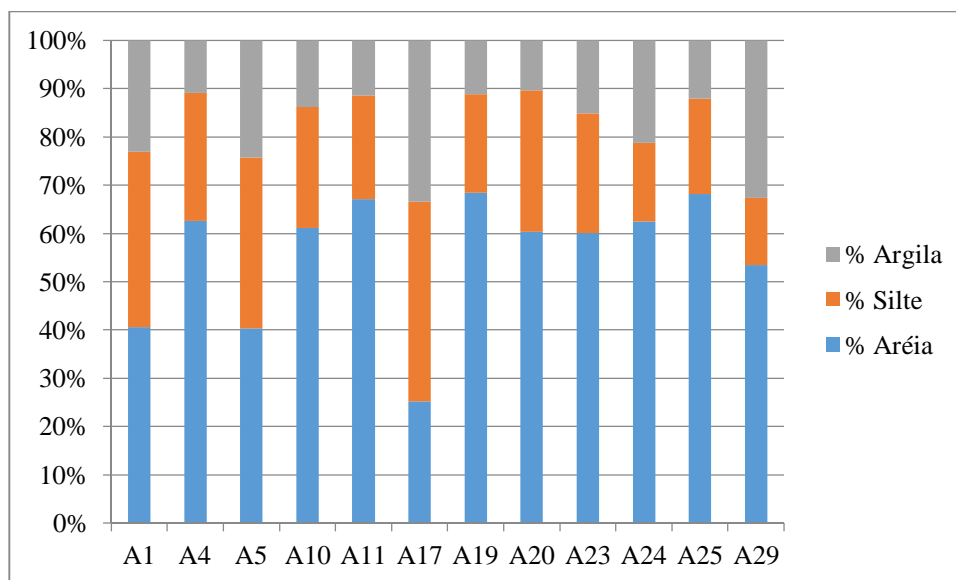


Figura 41: Gráfico de colunas empilhadas.

O gráfico de colunas empilhadas apresentado na figura 41 mostra que as amostras são muito grosseiras por apresentarem níveis de quartzo superior a 50% com exceção das amostras A1, A5 e A17 que apresentam níveis baixos. Relativamente as frações argilosas existente, destacam-se as amostras A17 e A29 por apresentarem níveis superior a 30%.

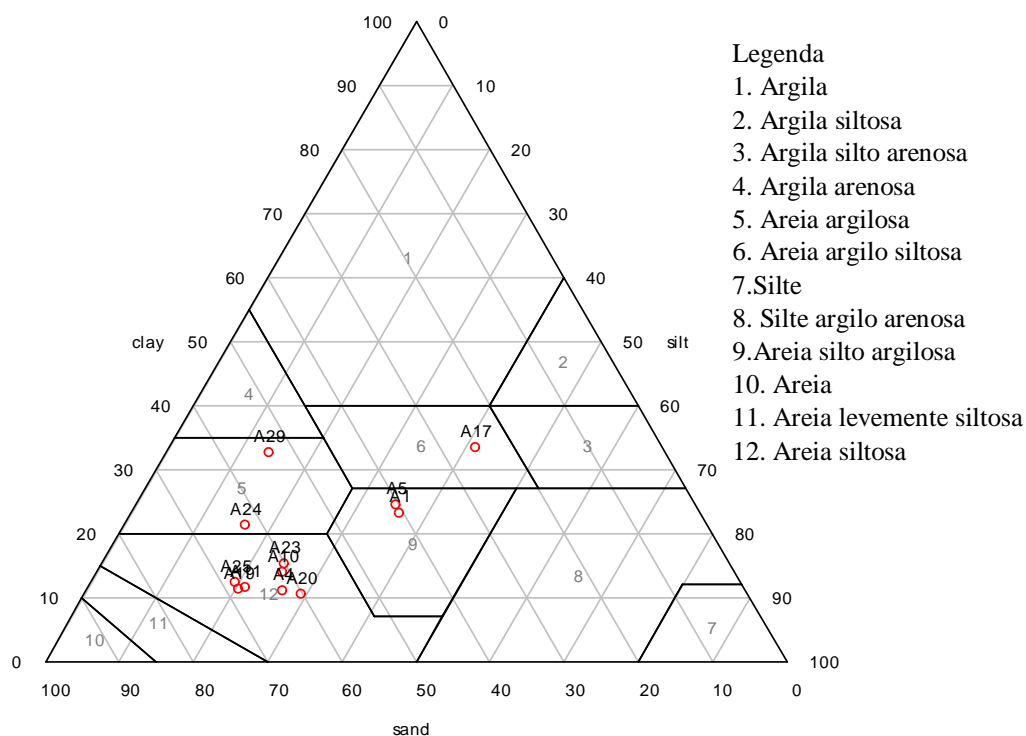


Figura 42: Projeção das amostras no diagrama proposto pela Soil Survey Staff.

De acordo com os conteúdos de areia, silte e argila, apresentados no diagrama da figura 42, são caracterizadas então as seguintes classes de textura: domínio areia siltosa para as amostras A4, A10, A11, A19, A20, A23 e A25, domínio areia argilosa para amostra A24 e A29, domínio areia silte argilosa para amostras A1 e A5 e por último domínio areia argilo siltosa para a amostra A17.

As amostras são refentes a argilas residuais, o que explica o seu carácter grosseiro, indicando que o processo de alteração permitiu a lixiviação dos elementos solúveis.

5.2. Superfície Específica

Segundo Gomes (2002), a superfície específica, que se expressa em m^2/g , é uma propriedade importante das argilas porém não muito relevante para aplicações cerâmicas. Ela exprime o teor da fracção argilosa ou o teor relativo de partículas finas, médias e grossas bem como o grau de dispersão/agregação das partículas. Os valores do ensaio de Superfície Específica (SE) foram obtidos a partir da aplicação do método BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) que é aceite com um método fiável e preciso (Velho, 1993). Os valores obtidos são apresentados na figura 43.

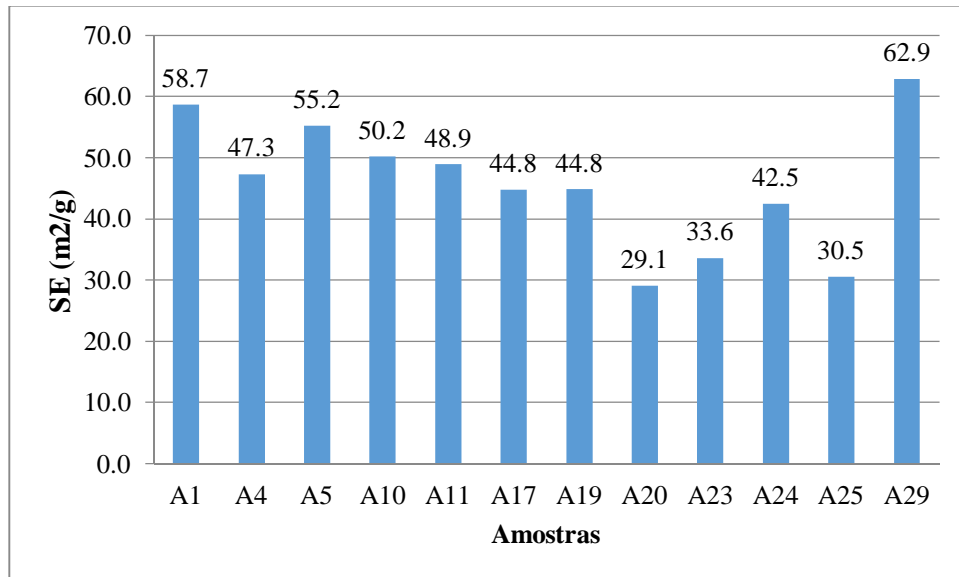


Figura 43: Resultados do ensaio da superfície específica.

Dos resultados obtidos verifica-se que a superfície específica varia de 29,08 (A20) a 62,9 m²/g (A29) com uma média de 45,7 m²/g. Constata-se ainda que amostras com valores baixos da superfície específica correspondem às amostras com baixo teor da fração fina. Segundo Gomes (2002) estes valores encontram-se próximos dos valores de referência que indicam a predominância da caulinite de baixa cristalinidade (até 50 m²/g) em todas amostras, com abundância de illite (50-100 m²/g) nas amostras A1 (58,7 m²/g), A5 (55,2 m²/g) e A29 (62,6 m²/g).

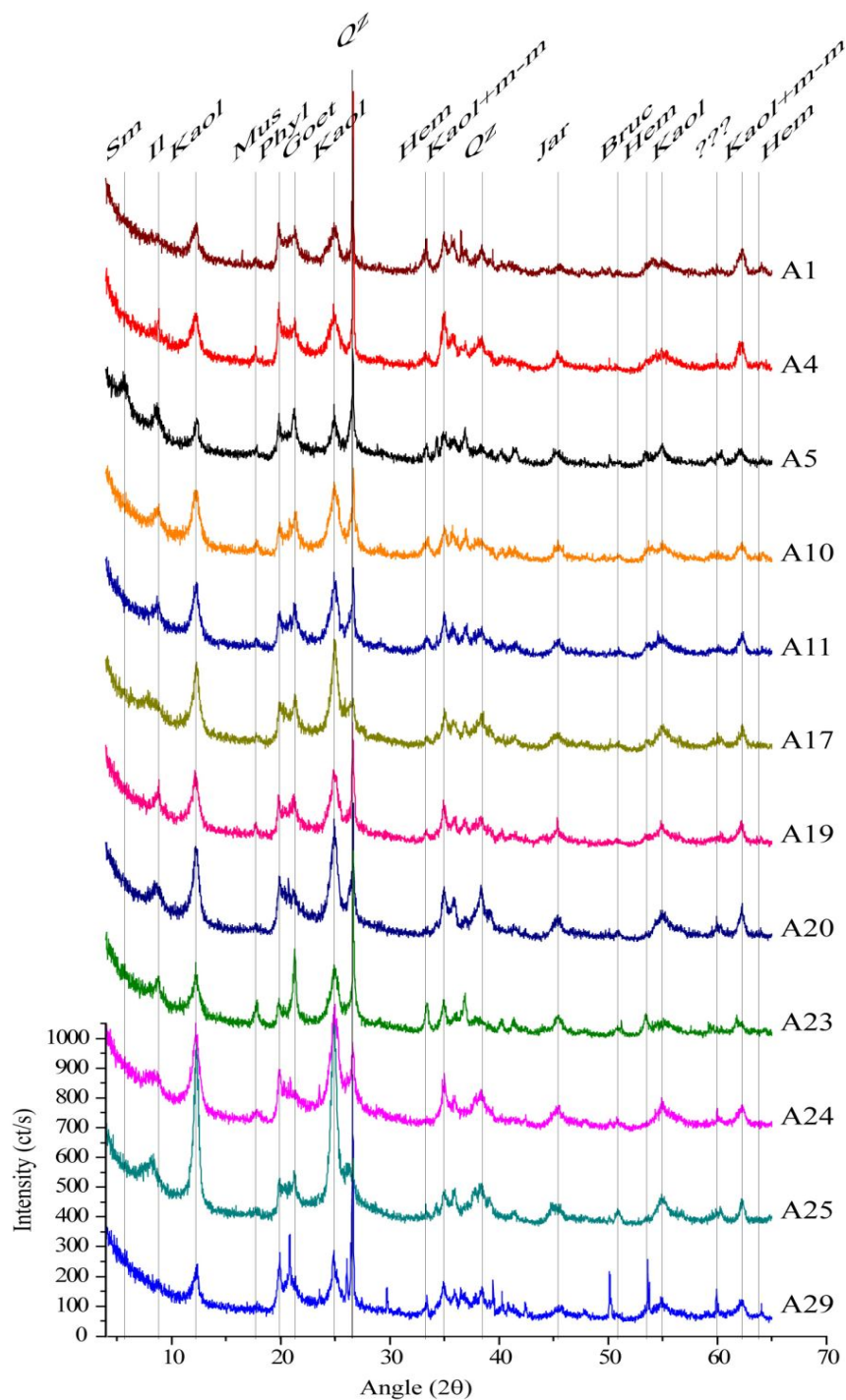
5.3. Análise Mineralógica por Difracção de Raios X

Com o objectivo de conhecer a composição mineralógica das amostras em estudo, procedeu-se, a análise por Difracção de Raios X da fracção constituída pelo conjunto de partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) inferior a 63 µm.

A análise dos difractogramas obtidos permitiu efectuar uma caracterização qualitativa, com determinação das espécies minerais presentes nesta fracção granulométrica de cada amostra, bem como uma avaliação semi-quantitativa de cada uma dessas espécies minerais.

Os estudos indicaram que estas matérias-primas são ligeiramente homogéneas em composição mineralógica, embora algumas variações (semi)quantitativas sejam frequentemente constatadas (Ligas, Uras, Dondi, & Marsigli, 1997).

Na figura 44, apresentam-se os difractogramas das fracções <63µm, que permitem a visualização comparada das diferentes fases minerais presentes. Importa referir que a escala vertical foi ajustada de forma a incorporar maior número de amostras o que torna impercetível a presença de alguns minerais menos abundantes.



Sm-Esmectite; Il-Illite; Kaol-Caulinite; Mus-Moscovite; Phyl-filossilicatos; Goet-Goetite, Qz-Quartzo; Hem-Hematite; Jar-Jarosite; Bruc-Brucite; M-M-Magnetite e Maghemite.

Figura 44: Difractogramas das fracções constituída por partículas com d.e.e. < 63 µm.

Na tabela 11 e figura 45, apresentam-se os resultados obtidos da análise qualitativa e semi-quantitativa dos difractogramas.

Tabela 11: Resultados da análise qualitativa e semi-quantitativa dos difractogramas correspondentes à fracção < 63µm das argilas amostradas.

Ams	Qz	Phyl	Fk	Goet	Lep	Hem	M-M	Bruc	Boeh	Akag	Ana	Jar	Alun	Marc
A1	17.61	39.39	0	6.64	1.23	10.04	10.35	0	9.73	0.834	0	4.17		0
A4	36.8	40.69	0	4.76	0	4.98	11.68	0	0	0	0	1.08	0	0
A5	32.51	49.79	0	8.58	0	4.29	7.47	1.38	2.77	0	0	0	2.21	0
A10	12.65	42.64	1.14	9.81	0	7.96	8.24	2.79	0	0	0	12.1	2.7	0
A11	17.9	41.56	0	7.01	1.95	6.49	8.44	2.21	10.91	0	0	3.51	0	0
A17	26.25	27.73	0	15.34	0	7.02	6.47	3.88	0	0	0	10.72	2.59	0
A19	18.89	49.48	0	7.2	0	5.4	6.9	1.65	0	0	0	10.19	0.23	0
A20	17.14	56.18	0	2.25	0	2.39	4.49	6.49	3.37	0	0	7.73	0	0
A23	9.6	55.68	2.3	6.14	0	5.38	7.1	2.92	0	0	0	8.1	2.84	0
A24	18.27	56.42	0	0	0	2.82	7.72	0	0	0	0.37	9.95	0	4.45
A25	7.96	55.36	0	10.15	2.77	4.61	6	4.38	0	0	2.31	6.46	0	0
A29	25.81	46.88	2.15	3.23	0	6	5.8	0	4.1	0	2.37	0	3.66	0
Med.	20.12	46.82	0.47	6.76	0.50	5.62	7.56	2.14	2.57	0.07	0.42	6.17	1.19	0.37

Qz-Quartzo; Phyl-filossilicatos; Fk-Feldspato Potássico; Goet-Goetite, Lep- Lepirocrite Hem-Hematite; M-M- Magnetite e Maghemite; Bruc-Brucite; Boeh-Boehmite; Akag-Akaganeite; Ana-Anatase; Jar-Jarosite; Alun-Alunite Marc-Marcasite;.

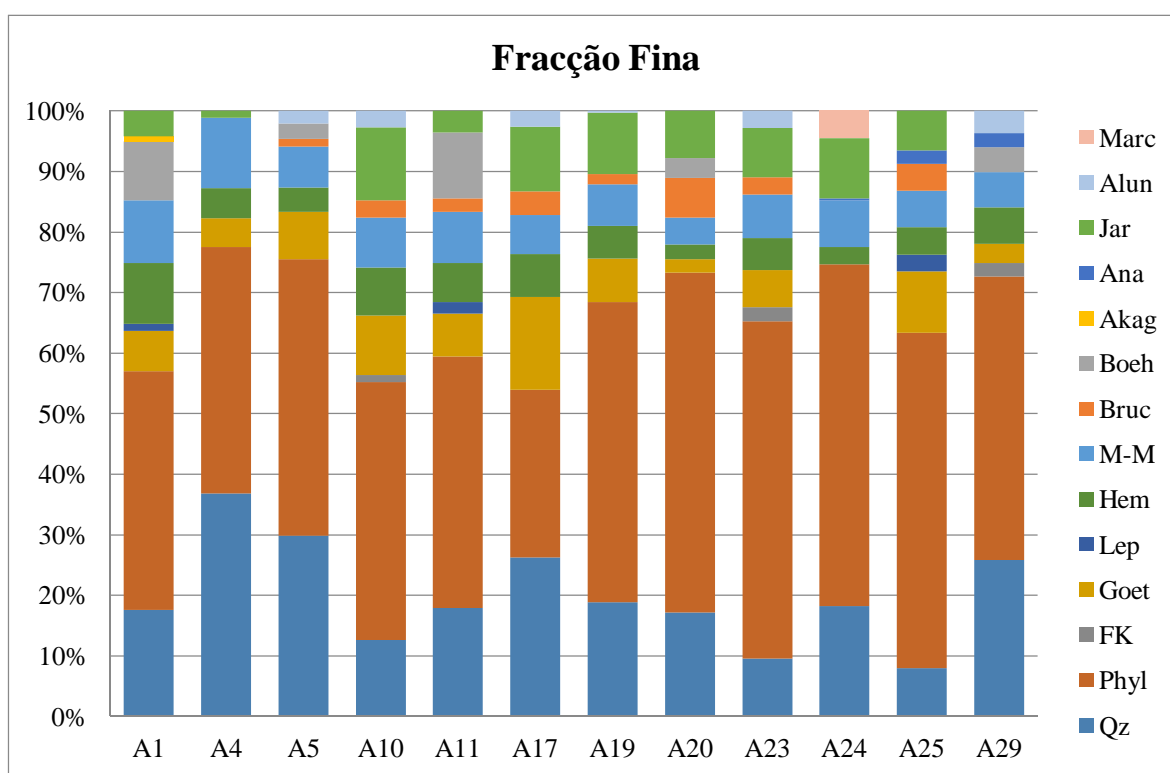


Figura 45: Resultados da análise qualitativa e semi-quantitativa dos difractogramas correspondentes à fracção <63µm das argilas amostradas.

Como se pode observar da informação constante na tabela 11 e na figura 45, os resultados da Difração de Raios X da fracção $<63\mu\text{m}$ revela que as amostras em estudo são predominantemente constituídas por quartzo e filossilicatos (caulinite, illite e esmectite) como minerais principais com valores variando de 7,96% (A25) a 36,8% (A4) e de 39,33% (A1) a 56,42% (A24) respectivamente. Também estão presentes, como minerais acessórios, óxidos e hidróxidos de Ferro com teores significativos tais como, goetite a partir de 0% (A29) a 15,34 (A17), hematite a partir de 2,39% (A20) a 10,04% (A1), magnetite-maghemite a partir de 4,49% (A20) a 11,68% (A4), lepidocrocite identificada apenas nas amostras A1 (1,23%), A11 (1,95%) e A25 (2,77%), akaganeite identificada apenas na amostra A1 (0,83%), assim como jarosite, sulfato de potássio e ferro, a partir de 0% (A4) a 10,72 (A17).

Foram ainda identificados, o feldspato potássico em três amostras A10 (1,14%), A23 (2,3%) e A29 (2,15%), a brucite com teores a partir de 0% (A1) a 6,49% (A20), boehmite a partir de 0% (A4) a 10,91% (A11), anatase identificada apenas nas amostras A24 (0,37%), A25 (2,31%) e A29 (2,37%), alunite a partir de 0% (A4) a 3,66% (A29), e por último a marcassite apenas identificada na amostra A24 (4,45%). Todos estes minerais derivam do intemperismo de rochas gnaissicas derivadas de metamorfismo de alta pressão.

Importa salientar que os filossilicatos presentes representam o somatório dos minerais argilosos existentes nas amostras estudadas e são predominantemente constituída por caulinite seguida de illite e esmectite.

Os minerais argilosos, analisados separadamente, foram quantificados a partir dos chamados agregados orientados (A.O.), para a obtenção dos quais foi utilizada a fracção da argila constituída pelas partículas de diâmetro esférico equivalente igual ou inferior a $2\mu\text{m}$, porque os referidos minerais se encontram mais concentrados nesta fracção. Importa salientar que a preparação dos agregados orientados, acentua a intensidade dos máximos de difracção dos planos (00l), facilitando assim uma melhor identificação, caracterização estrutural e quantificação dos minerais argilosos (Dondi et al. 2001, Faria 2005, e Jeridi et al. 2008).

Salienta-se ainda que para cada amostra preparou-se um A.O., tendo-se procedido para o efeito à sedimentação de suspensões aquosas da fracção $<2\mu\text{m}$, adequadamente dispersas e estabilizadas sobre as lâminas de vidro. Para cada uma das amostras, os A.O. foram submetidos a três ensaios,

dos quais um sem qualquer tratamento, enquanto que, outros ensaios correspondiam à mesma fracção submetida aos tratamentos recomendados para a investigação dos minerais argilosos, tais como: saturação com glicerol e queima a 500° C. A análise comparada dos difractogramas obtidos para cada amostra permitiu determinar as espécies de minerais argilosos presentes.

Na figura 46 apresenta-se o conjunto de difractogramas correspondentes aos agregados orientados corresponde à fracção de d.e.e. inferior a 2µm não tratada. e os difractogramas restantes correspondem à mesma fracção depois de submetida a tratamentos com glicerol e calcinada a 500°C encontra-se em anexo III.

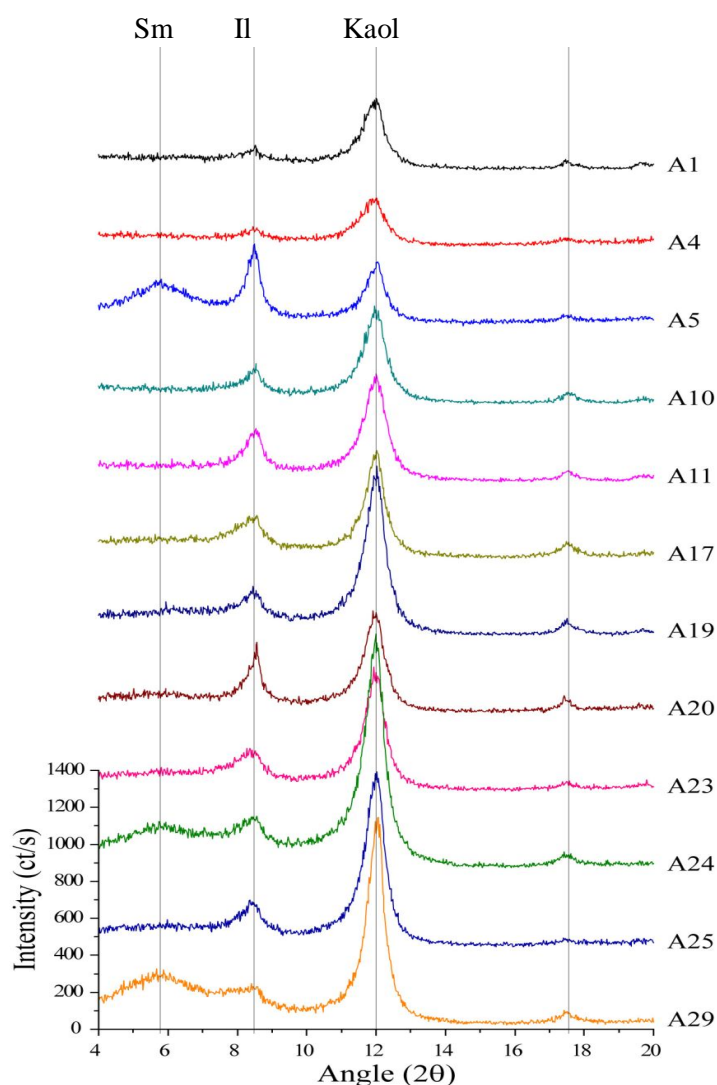


Figura 46: Difractogramas das fracções constituída por partículas com d.e.e.< 2 µm da amostra natural.

Importa referir que a análise qualitativa da fração argilosa foi feita através do comportamento das fases minerais em função dos tratamentos a que foram submetidas, como se referiu no capítulo anterior, enquanto que a análise quantitativa consistiu na determinação das áreas aproximadas dos triângulos de cada pico de minerais relativamente a amostra natural e corrigida através da divisão por seus respectivos poderes reflector e posteriormente recalculada para 100%.

Os picos principais em 10,37 Å e 7,33 Å dos difractogramas da figura 46 indicam a presença predominante de illite e caulinite, respectivamente, em todas as amostras. Os picos menos intensos mostram fases em menores quantidades e traços. A fase esmectite pode ser detectada nas argilas A5 e A29 (pico ligeiramente deslocado em 15,38 Å). A presença de caulinite é confirmada pelo tratamento das argilas a 500° C, pelo desaparecimento dos picos (transformação em metacaulinite amorfa). Os picos atribuídos a illite permaneceram inalterados quando a argila foi tratada com glicerol e quando aquecida a 500° C. No entanto que o pico da esmectite muda de 15,38 Å para 18,85 Å após o tratamento com glicerol.

Efectivamente, os minerais argilosos presentes na fracção <2µm das argilas analisadas são: esmectite, illite, caulinite. Os resultados obtidos, para o grupo de amostras analisadas, constam da tabela 12 e figura 47.

Tabela 12: Resultados da análise dos difractogramas correspondentes à fracção < 2µm das amostras em estudo.

Amostras	Sm (%)	Il (%)	Kaol (%)	I.C. (Il)	I.C. (Kao)
A1	-	11.5	88.5	0.2	1
A4	-	24.87	75.13	0.7	1.2
A5	6.26	57.47	36.27	0.7	1.1
A10	-	31.52	68.48	0.8	1.3
A11	-	42.95	57.05	1	1.3
A17	-	38.6	61.4	1	1
A19	-	29.68	70.32	0.8	1.1
A20	-	44.73	55.27	0.6	1.1
A23	-	29.03	70.97	0.9	1
A24	-	15.6	84.4	0.6	1
A25	-	26.68	73.32	0.8	1.1
A29	4.09	19.65	76.26	0.6	1.1
Média	5.17	31.02	68.11	0.73	1.11

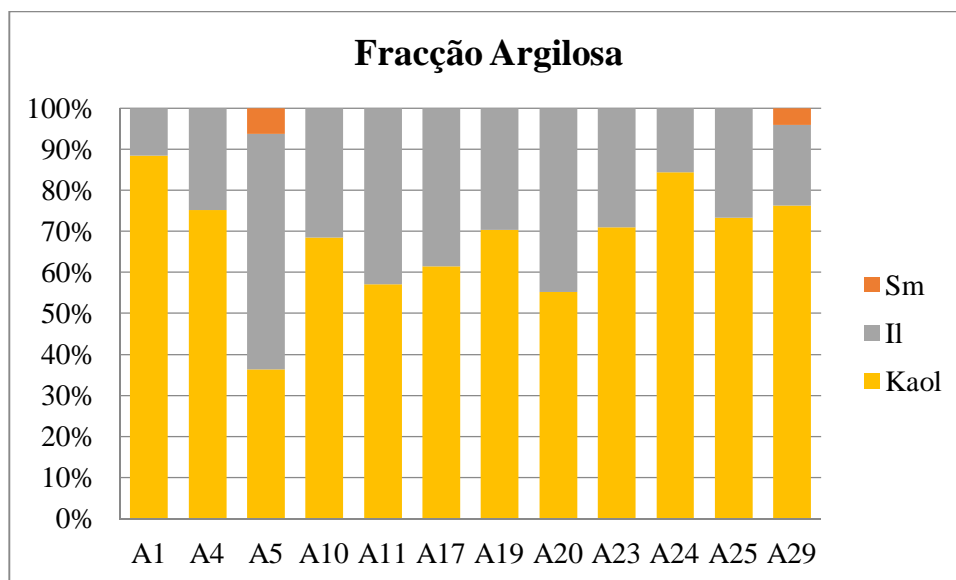


Figura 47: Resultados da análise dos difractogramas correspondentes à fracção < 2µm das amostras em estudo.

Com base nos resultados da análise dos difractogramas dos agregados orientados foi possível identificar três fases minerais, caulinite (Kaol), ilite (Il) e esmetite (Sm). A caulinite é a fase mineral mais dominante com teores acima de 50% chegando a atingir 88,5% como é o caso da A1, com excepção da A5 que possui 36,27% de caulinite.

Todas as amostras apresentam teores consideráveis de ilite podendo atingir 57,47% como é o caso da A5, enquanto que, a esmetite é a fase mineral identificada apenas nas amostras A5 e A29 com teores de 6,26% e 4,09% respectivamente.

Os picos largos observados nos difractogramas de Raios X da fracção <2 µm, indicam um baixo índice de cristalinidade da caulinite (Tabela 12), o que revela um elevado grau de alteração.

Importa referir que o teor de filossilicatos, em particular a caulinite em maior abundância, contribui positivamente para a textura, a absorção / secagem e propriedades mecânicas das argilas (Costa, 2013).

5.4. Análises Químicas por Fluorescência de Raios X

Na Tabela 13 apresentam-se os teores de elementos maiores obtidos por FRX para as amostras.

Tabela 13: Composição química em elementos maiores das amostras estudadas.

Am	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	LOI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
A1	38.779	28.644	17.984	0.075	1.091	0.062	1.868	1.362	0.077	0.067	0.033	0.014	9.730
A4	41.035	30.765	12.066	0.077	0.987	0.062	2.354	0.727	0.026	0.091	0.011	0.008	11.570
A5	41.257	23.739	15.801	0.206	4.229	0.058	2.518	1.199	0.019	0.028	0.012	0.014	10.650
A10	37.252	27.441	17.666	0.104	1.641	0.064	2.324	1.413	0.102	0.071	0.016	0.008	11.680
A11	39.288	28.961	13.796	0.094	1.915	0.041	2.331	1.199	0.063	0.065	0.016	0.011	11.980
A17	37.850	25.882	18.396	0.056	1.986	0.064	3.267	1.435	0.014	0.063	0.009	0.008	10.730
A19	41.211	28.927	12.559	0.063	1.803	0.115	2.145	0.832	0.106	0.097	0.018	0.010	11.830
A20	43.906	31.249	6.815	0.064	2.261	0.097	1.837	0.949	0.014	0.034	0.008	0.012	12.540
A23	42.066	29.946	9.251	0.086	2.754	0.074	2.046	1.120	0.018	0.031	0.014	0.016	12.370
A24	45.154	31.433	4.971	0.088	2.025	0.080	2.288	1.468	0.015	0.016	0.016	0.014	12.190
A25	42.502	30.997	6.896	0.053	3.121	0.070	1.883	1.094	0.020	0.022	0.019	0.035	13.110
A29	39.371	23.797	9.005	0.119	1.252	0.062	1.387	1.432	0.022	0.026	0.011	0.008	23.320
Med.	40.81	28.48	12.10	0.09	2.09	0.07	2.19	1.19	0.04	0.05	0.02	0.01	12.64

Com base nos resultados da análise química dos elementos maiores, revela-se que os teores em óxidos dos principais elementos constituintes destas rochas estão directamente correlacionados com as características mineralógicas descritas anteriormente. Com efeito, todas as amostras analisadas apresentam conteúdos em sílica (SiO₂) relativamente altos e valores da razão sílica/alumina (SiO₂/Al₂O₃) e sílica/sesquióxidos (SiO₂/Al₂O₃+Fe₂O₃) relativamente baixo (SiO₂ > 37%; SiO₂/Al₂O₃ < 2,34; SiO₂/Al₂O₃+Fe₂O₃ < 2), o que estará relacionado com a presença de quantidades significativas de quartzo, filossilicatos e óxidos/hidróxidos de ferro nas suas associações mineralógicas, facto que nos leva a classificar estas argilas como ferralíticas. Todavia, o quartzo deve a sua grande abundância ao facto de ser muito resistente, tanto do ponto de vista mecânico como químico.

Por outro lado, as suas elevadas concentrações em Al₂O₃ (23.739% - 31.433%), K₂O (1.387% - 3.267%) e PR (9.730% - 23.320%) reflectem a dominância de filossilicatos hidratados com maior destaque para caulinite; os teores elevados em potássio e alumínio estão directamente associados à alteração avançada (hidrólise) de feldspato potássico (Tabela 12).

As reduzidas quantidades de CaO reflectem a quase total ausência de minerais carbonatados e favorece a refractariedade da argila, enquanto os baixos valores de Na₂O (0,041% - 0,115%) indicam a ausência de fundentes (Salah Mahmoudi, Srasra, & Zargouni, 2015) como é o caso da Plagioclase sódica, um constituinte mineralógico residual nestes depósitos, em concordância com os dados mineralógicos obtidos por Difrakção de Raios X (Tabela 13).

Os teores em Fe₂O₃ variam entre 4.971% e 18.396% e tendem a ser mais elevados nas amostras de tom avermelhado, sugerindo que os óxidos e hidróxidos de ferro (sobretudo hematite, megnetite-maghemite e goethite, mas também lepidocrosite e akaganeite) são as principais fases minerais portadoras deste elemento e ainda sulfatos (jarosite) e sulfuretos (marcasite) como as fases minerais menos dominantes. Os teores de MgO são relativamente baixos em todas as amostras estudadas (0.987% - 4.229%) em concordância com a presença de baixos teores de brucite, e ausência de dolomites.

E por último, os teores relativamente baixo em TiO₂ (0.727% - 1.468%) estão associados a presença de anatase, com algum potencial contributo da caulinite, pois ambos os minerais têm apetência para incorporar este elemento. A presença de titânio poderá dar alguma indicação da composição da área-fonte. Geralmente o titânio está concentrado nos minerais máficos das rochas ígneas, como a biotite, e durante a meteorização o Ti é retido no perfil de alteração em produtos secundários, tal como a caulinite e anatase, encontrada nas amostras A24, A25 e A29.

É de sublinhar ainda que as amostras estudadas apresentam uma grande uniformidade de composições em elementos maiores espelhando um reduzido grau de diferenciação mineralógica e geoquímica.

A presença de quantidades significativas de ferro está provavelmente relacionada com a alteração de biotite ou outros minerais que contém ferro, os produtos incluem óxidos e hidróxidos de ferro, que descoloram a caulinite e reduzem o seu valor (Manning, 1995).

Todavia, é essencial que a argila possua quantidades mínimas de óxidos de ferro e de titânio (Velho, 2016). Com base nos resultados pode-se afirmar que as amostras em estudo não são adequadas para serem aplicadas na produção de telhas, uma vez que contêm quantidades demasiado elevadas de SiO₂ e Fe₂O₃ o que exige uma beneficiação prévia. Esses óxidos são

conhecidos por ter efeitos deletérios sobre materiais de construção, agregados de concreto em particular (Alao, 1983).

Os dados de composições em elementos traço da fração <63 µm obtidos nas amostras estudadas estão compilados na Tabela 14.

Tabela 14: Análises químicas de elementos traço das argilas estudadas (valores em ppm)

	A1	A4	A5	A10	A11	A17	A19	A20	A23	A24	A25	A29
Cr	510	340	260	320	300	420	500	260	360	420	260	450
Ni	110.2	170	160	96.3	113.3	170	91.0	120	210	130	160	140
Cu	35.7	60	80	87.3	94.9	90	77.0	60	70	80	130	70
Zn	80	70	130	90	90	110	90	90	90	80	80	90
Ga	33.2	330	660	30.6	31.7	500	30.2	40	30	40	40	30
Rb	150	150	180	180	180	230	150	130	130	150	130	120
Zr	210	110	170	210	190	170	220	300	260	140	170	240
Ba	320	310	390	290	330	310	520	380	440	330	410	340
Sc	22.6	20.8	23.4	26.7	27.3	27.2	23.1	29.3	30.1	33.0	21.3	23.0
V	230	150	260	250	250	260	180	110	156	177	92	260
Co	18.7	10.5	16.8	36.0	17.6	14.1	15.7	16.5	14.6	12.2	11.5	23.1
Br	8.8	6.2	7.5	5.1	6.3	4.8	3.8	4.8	9.2	4.4	5.2	4.6
Sr	17.7	18.7	34.4	17.6	16.4	15.0	18.9	14.9	20.8	16.0	43.0	27.9
Y	30.2	25.6	47.3	36.3	33.0	27.4	54.0	35.9	50.1	35.8	28.8	48.4
Nb	18.3	8.0	16.1	19.2	16.8	21.3	10.7	12.4	16.6	21.4	17.1	25.6
Mo	3.0	1.8	1.5	2.1	1.7	2.7	1.6	ND	1.1	1.5	1.0	1.3
Sn	5.9	ND	4.0	5.1	4.0	4.1	4.9	3.9	4.2	4.9	9.0	8.7
I	20.7	12.7	16.6	15.3	13.7	ND	14.6	ND	ND	ND	ND	ND
Cs	8.4	7.1	10.5	6.4	9.2	8.3	5.8	5.3	4.8	ND	4.9	6.2
La	24.0	24.2	31.6	25.9	24.6	39.8	33.1	19.9	21.1	15.9	22.0	39.6
Ce	50.9	210	270	73.6	59.9	320	69	200	200	250	220	270
Nd	21.8	18.2	28.7	28.2	25.1	38.3	28.1	20.1	17.0	18.2	17.5	38.2
Sm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.5	ND
Yb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hf	ND	ND	ND	7.9	ND	ND	ND	4.9	ND	ND	ND	4.2
W	7.3	ND	ND	ND	5.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tl	ND	ND	ND	ND	ND	4.0	ND	2.2	ND	ND	ND	2.6
Pb	30.6	31.9	20.7	35.1	22.3	31.9	21.6	18.1	24.3	23.8	24.9	40.0
Th	14.7	5.9	7.8	13.4	10.3	17.8	10.5	12.1	6.6	6.7	6.3	16.5
U	3.1	3.1	2.5	3.0	2.4	4.2	2.9	3.5	2.6	2.0	1.7	4.1

Os elementos traço não formam, em geral, minerais próprios, ocorrendo sobretudo a substituir os elementos maiores na estrutura dos principais constituintes minerais.

Com base na análise dos elementos traços verifica-se que as amostras possuem tendência em incorporar altos valores de Zr (100 – 300 ppm), o que indica a presecção de zircão como mineral acessório devido a presença de elementos que o acompanham como o Th (6,3-17,8 ppm) e U (1,7-4,2 ppm).

Os elementos Ba (290-520 ppm), Rb (120 a 230 ppm) e Cs (0-10,5 ppm) têm tendência a substituir o Potássio nos minerais de argila e nos Feldspatos, no entanto os seus elevados valores sugerem a presença da ilite.

O elemento Sr (15-43 ppm) associado ao Ba (290-520 ppm) mostra apetência a serem incorporados nos feldspatos.

A presença Terras Raras Leves, tais como La (15,9-39,8 ppm), Ce (50,9-320 ppm) e Nd (17-38,3 ppm) sugerem a presença de minerais que os aprisionam com a monazite.

Os elementos Sc (20,8-33 ppm), V (92-260 ppm), Cr (260-510 ppm) e Nb (8-25,6 ppm) mostram apetência em serem incorporados nos minerais de Ferro e Titânio.

Os elementos Co (10,5-36 ppm), Ni (91-210 ppm), Cu (35,7-130 ppm), Zn (70-130 ppm), Rb (120 a 230 ppm) e Pb (18,1-40 ppm) mostram apetência a serem incorporados nos minerais de Alumínio.

5.4.1. Análise da Intensidade de Meteorização

Segundo Liuqin et al., (2016) e Aristizábal, Roser, & S. Yokota, (2009) a geoquímica de solos e rochas sedimentares pode fornecer informações sobre rochas geradoras incluindo a composição, proveniência, palaeointemperismo, classificação e efeitos da reciclagem.

As condições paleoambientais das áreas-fonte foram quantitativamente avaliada pelo diagrama triangular Al_2O_3 -($CaO+Na_2O$)- K_2O da alteração dos feldspatos e pelos Índice Químico de Alteração (CIA, da siglas em inglês, “*chemical index alteration*” Nesbitt e Young 1982) (Rollinson, 1993).

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O} \times 100$$

A CIA, é calculados por proporções moleculares, e CaO^* é o conteúdo CaO em apenas minerais de silicatados. Nesse estudo, foram determinados valores CaO^* seguindo o método de McLennan (1993).

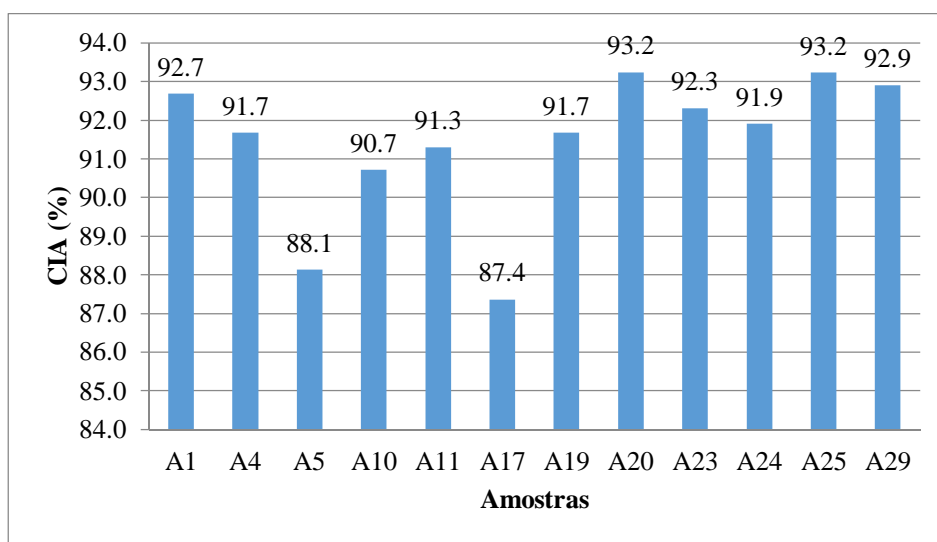


Figura 48: Valores de Índice Químico de alteração

Os resultados do Índice Químico de Alteração (Figura 48) variam entre 87,36% (A17) e 93,24% (A25) com uma média de 93,43%. Estes resultados revelam um elevado estado de alteração com a presença de fases minerais argilosas enriquecidas em Al_2O_3 .

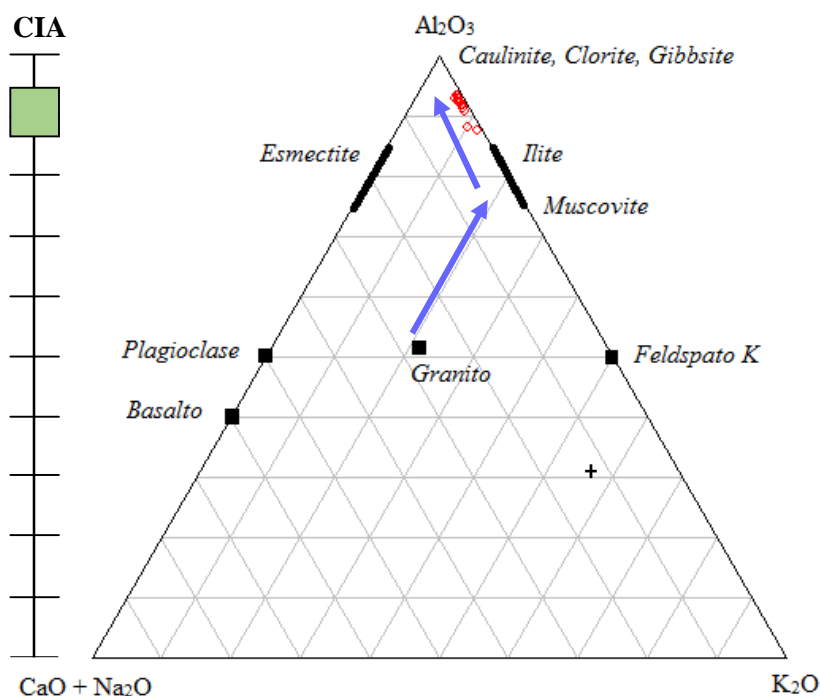


Figura 49: Diagrama triangular de índice de alteração química

O diagrama (Figura 49) revela que a média das proporções das rochas ígneas félsicas (Granito) e máficas (Gabro) usadas como meio de comparação se projectam perto da “linha dos feldspatos”, estando os granitos aproximadamente a meio dessa linha e os Gabros perto da linha Al_2O_3 -($\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$). Este facto indica que diferentes proporções de minerais da série das plagioclases ou de feldspatos potássicos ocorrem em proporções semelhantes no granito e se verifica uma quase ausência de feldspatos potássico no gabro. No entanto, a composição média do granito e do gabro posicionam-se um pouco acima da “linha dos feldspatos”, sugerindo a presença de fases aluminosas, provavelmente Muscovite e Biotite, respectivamente.

A comparação das composições primárias (rochas ígneas) com as secundárias (argilitos) ilustra a estreita relação entre ambas, ocorrendo sempre uma evolução no sentido do maior enriquecimento em Al_2O_3 , como mostram os valores do Índice Químico de Alteração. Os minerais primários têm valores de IQA entre 50 e 60, enquanto os dos argilosos são superiores a 70. Desta forma o IQA constitui uma medida da quantidade de materiais quimicamente alterados

que estão incluídos no sedimento siliciclástico que reflecte a intensidade da meteorização química das áreas-fonte (Trindade, 2007).

Com base nos resultados do diagrama triangular constata-se que a mineralogia secundária (minerais argilosos) é essencialmente constituída por caulinite.

Embora seja extremamente difícil classificar as rochas sedimentares usando exclusivamente a sua composição química, as amostras em estudos foram classificadas quanto a relação log ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$) vs. Log ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) proposta por Herron (1988) como base de classificação das rochas sedimentares detríticas (Figura 50). Este diagrama permite discriminar com razoável rigor os diferentes grupos deste tipo de rochas (Rollinson, 1993).

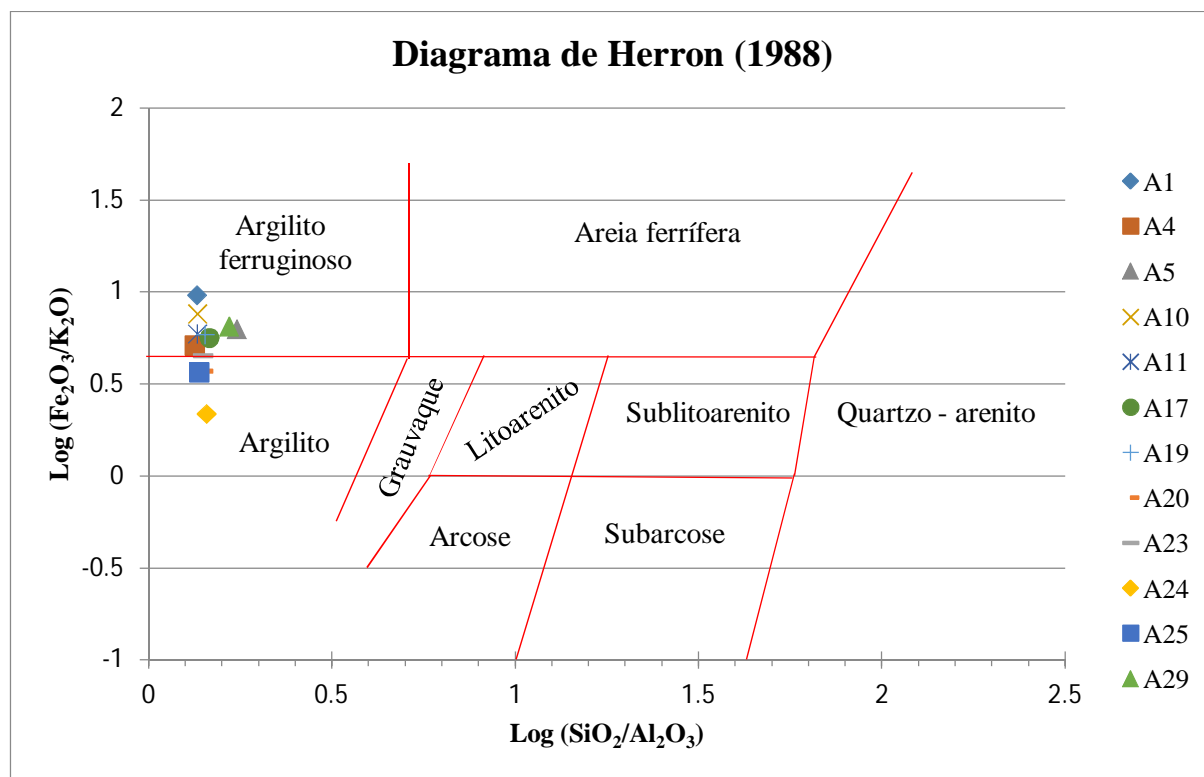


Figura 50: Classificação das rochas sedimentares detríticas

5.5. Capacidade de Troca Catiônica e Catiões de Troca

A capacidade de troca catiônica (CTC), propriedade de relevância exibida pelos minerais de argila, foi determinada pelo método do acetato de amônio, utilizando 5 g da amostra da fração $<63 \mu\text{m}$. A discussão do método pode ser consultada no capítulo 4.

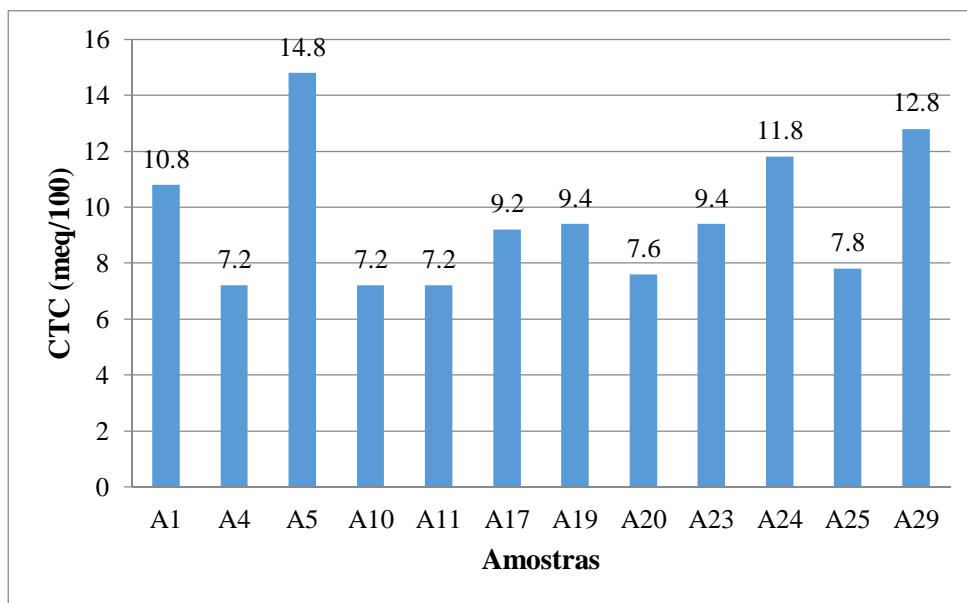


Figura 51: Resultados da Capacidade de Troca Catiônica

Com base nos resultados da figura 51, os valores da capacidade de troca catiônica variam entre 7,1 à 14,8 meq/100, em que as amostras A5 e A29 são as que possuem valores mais elevados 14,8 e 12,8 meq/100 respectivamente. Este comportamento está associado com a presença da esmectite nestas amostras. Como as esmectites exibem extensas substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas como nas folhas octaédricas, os catiões são mais suscetíveis a trocas (Santos, 1989).

Em conjunto com a CTC, também foram determinados os Catiões de Troca (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+}), através da análise do filtrado por Espectrometria de Absorção Atômica de acordo com a metodologia descrita no capítulo 4.

Na tabela 15 e figura 52, encontram-se os resultados obtidos para a determinação dos catiões permutáveis.

Tabela 15: Valores dos Cátions de Troca das amostras em estudo.

Amostra	Mg (meq/100g)	K (meq/100g)	Na (meq/100g)	Ca (meq/100g)
A1	5.07	0.68	0.22	2.33
A4	6.12	0.42	0.27	2.29
A5	15.93	0.75	0.26	6.98
A10	6.52	0.41	0.12	2.73
A11	6.75	0.46	0.21	2.65
A17	10.17	0.66	0.05	1.64
A19	12.67	0.56	0.12	1.69
A20	12.44	0.66	0.06	1.42
A23	12.12	0.52	0.14	2.45
A24	10.40	0.69	0.52	2.35
A25	9.84	0.42	0.37	1.57
A29	13.37	0.53	0.04	4.07
Média	10.12	0.56	0.20	2.68

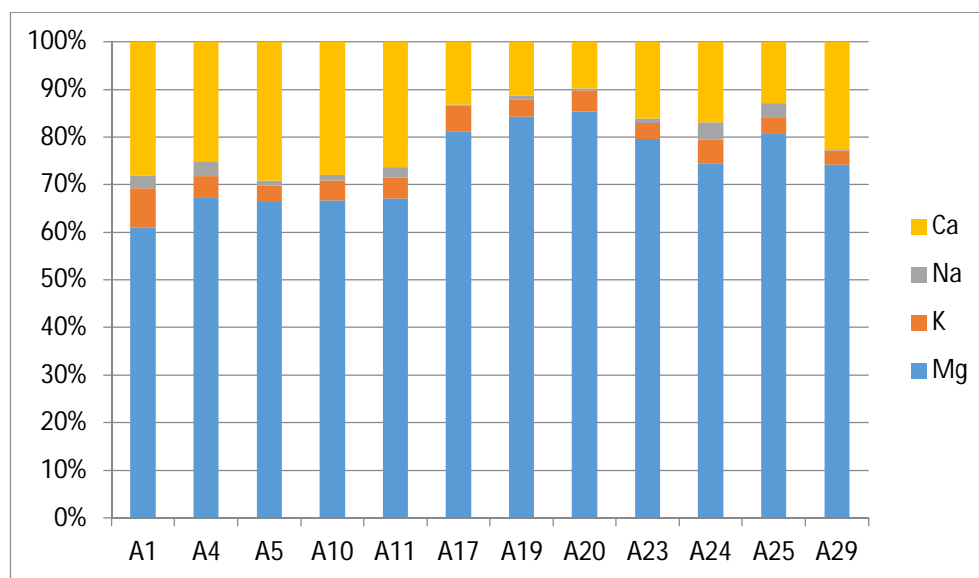


Figura 52: Resultado dos cátions de troca no gráfico de colunas empilhadas

Com base nos resultados dos cátions de troca verifica-se que todas as amostras são ricas em Mg (5,07 - 15,93 meq/100g) e Ca (1,42 - 698 meq/100g) e empobrecidas em Na (0,04 - 0,52 meq/100g) e K (0,41- 0,75 meq/100g). Contudo as amostras A5 e A29 são as que apresentam maiores valores de cátions de troca tal como acontece com os resultados da CTC. Este comportamento está associado a presença do mineral esmectite.

5.6. Abrasão e Índice de Abrasividade

Na tabela 16 e figura 53, estão apresentados os resultados de abrasão e índice de abrasividade da fração <63 μm , calculados com base na diferença de peso inicial e final da rede em g e na forma de índice da perda de peso por unidade de superfície em g/m^2 .

Tabela 16: Resultados do ensaio de abrasividade

Amostra	Abrasão (g)	Índice de Abrasividade (g/m^2)
A1	0.016	51.48
A4	0.015	50.49
A5	0.005	16.07
A10	0.011	35.08
A11	0.012	40.00
A17	0.007	22.95
A19	0.015	47.87
A20	0.007	22.62
A23	0.019	63.61
A24	0.013	42.30
A25	0.006	20.33
A29	0.025	82.95
Média	0.01	41.31

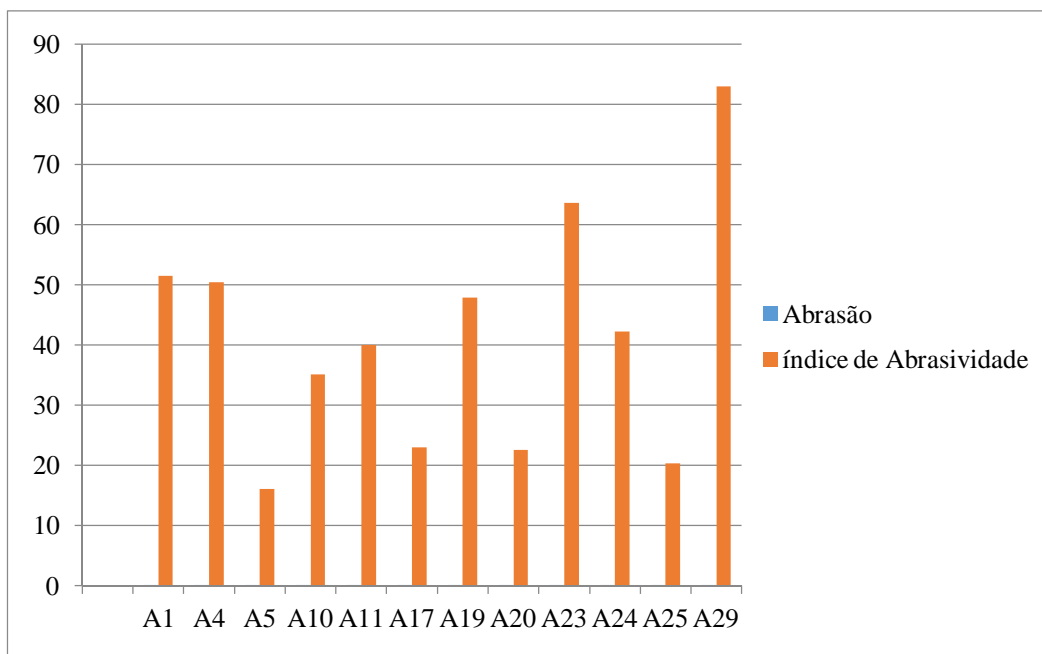


Figura 53: Resultados de Abrasão e Índice de Abrasividade

Tendo em conta os resultados obtidos verifica-se que as amostras apresentam valores baixos de abrasividade, variando de 16,07 (A5) à 82,95 g/m² (A29) seguida de A23 com 63,61 g/m², com uma média de 41,31 g/m². Os baixos valores de abrasividade traduz-se pelos teores elevados da fração argilosa (Coroado et al., 2010).

No processo industrial, em particular no caso de telha, a abrasividade das matérias-primas desempenham um papel importante para prevenir e controlar a abrasão no equipamento e especialmente nos moldes de gesso utilizado na formação de telhas, reduzindo a necessária manutenção periódica, e substituição prematura (Coroado et al., 2010).

5.7. Limites de Consistência

Os resultados do limite de plasticidade, limite de liquidez e índice de plasticidade estão apresentados na tabela 17 e no diagrama de Casagrande presente na figura 54. Como descrito no capítulo 4, o Índice de Plasticidade (IP), é o resultado da diferença entre o Limite de Liquidez (LL) e o Limite de Plasticidade (LP).

Tabela 17: Resultados de limites de consistência.

Amostra	LL	LP	IP
A1	83.55	51.86	31.69
A4	75.06	46.01	29.05
A5	106.32	51.63	54.69
A10	88.99	50.14	38.85
A11	85.90	47.22	38.69
A17	95.63	48.12	47.51
A19	71.15	38.31	32.84
A20	67.34	42.01	25.33
A23	79.86	43.69	36.17
A24	83.83	36.94	46.89
A25	81.17	53.40	27.77
A29	78.35	41.40	36.95
Média	83.10	45.89	37.20

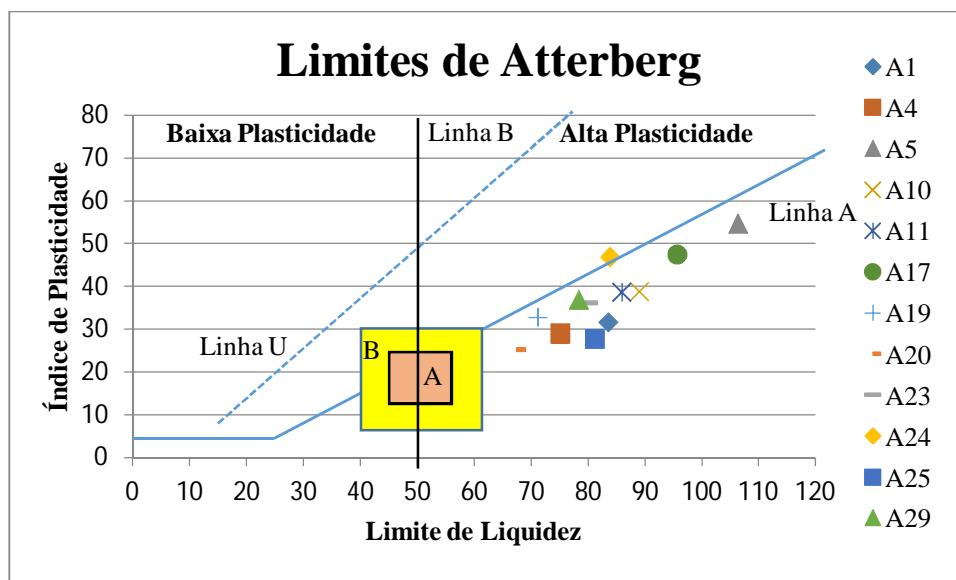


Figura 54: Projecção das amostras estudadas no diagrama de Casagrande, modificado por Gippini (1969). A-ótimo, B- adequado (Adaptado de Gomes, 2002).

Com base nos resultados obtidos, constata-se que o valor de índice de plasticidade varia entre 25,33% e 54,69%, correspondentes as amostras A20 e A5 respectivamente. Este facto revela que as argilas em estudos são bastante plástica visto que se encontram a direita da linha que divide as argilas de baixa plasticidade das argilas de alta plasticidade, *linha B*, (figura 54) o que coincide com os resultados da análise mineralógica (Salah Mahmoudi et al., 2015). Contudo, apesar das amostras encontrarem-se ainda no domínio das argilas com coloides orgânicos, abaixo da *linha A* ($IP=0.73(LL-20)$), pode-se afirmar que são óptimas para a produção de tijolos cerâmicos.

5.8. Expansibilidade

Um dos problemas da variação de comportamento das argilas em função do teor de humidade que possuem, prende-se com a variação de volume associada às variações de humidade. Uma vez mais, estas manifestações de comportamento dependem, naturalmente, da mineralogia da fracção fina.

Para estudar a capacidade das argilas, em termos de variação de volume quando na presença de água, realizaram-se ensaios de expansibilidade. À semelhança dos outros ensaios, determinou-se a expansibilidade de cada amostra com a fracção composta pelas partículas de d.e.e. < 0,063mm,

tendo como objectivo avaliar a variação deste parâmetro com a concentração da fracção fina (silte + argila). Os resultados dos ensaios constam da figura 55.

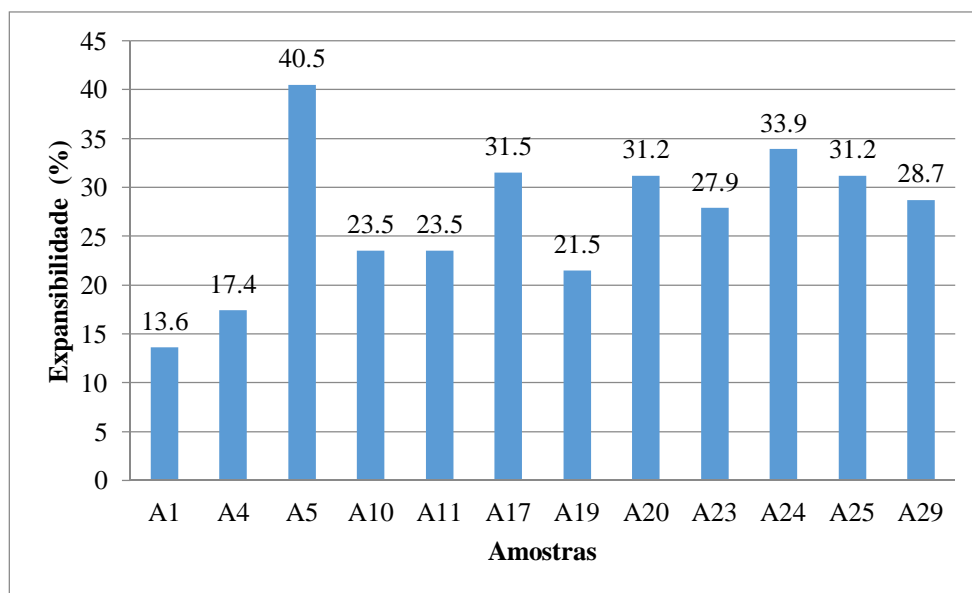


Figura 55: Resultados de ensaios de expansibilidade em colunas agrupadas

Pela observação dos resultados obtidos verifica-se que a expansibilidade varia de 13,6% à 40,5%. O valor mínimo da expansibilidade corresponde à amostra A1 (13,6%), que está associado ao elevado teor da caulinite (88,5%). A caulinite é um mineral argiloso que se caracteriza por possuir fraca carga eléctrica e algum poder para reter água em comparação com minerais dos outros grupos (este último aspecto explica-se através do facto da reduzida distância entre camadas estruturais impedir trocas de água). Praticamente não apresenta expansibilidade e torna-se plástica para teores em água relativamente baixos (Cristelo, 2001).

As amostras mais expansivas estão associadas a presença de minerais expansivos como é o caso da esmectite. A amostra A5 (40,5%) é a mais expansiva devido a presença da esmectite facto que coincide com elevado teor dos catiões de troca, e era de esperar que a amostra A29 (28,7%) também fosse muito expansiva mas tal facto não sucede porque o teor da esmectite (4,09%) na fracção argilosa é contrabalançada com o teor de caulinite (76,26%) e apresenta baixa concentração do sódio.

5.9. Tempo de Arrefecimento

O tempo de arrefecimento é uma característica das argilas importante para aplicações dermocosméticas. O limite máximo e mínimo para determinação dos tempos de arrefecimento varia em função da literatura existente. No entanto, no presente trabalho foi adotado o intervalo de 60°C a 30°C, uma vez que, de acordo com Gomes (2002), para que o tratamento seja eficaz, é necessário que o material usado para tratamento terapêutico conserve uma temperatura superior a 30° C. Na figura 56, encontram-se presentes os resultados dos tempos de arrefecimento das amostras.

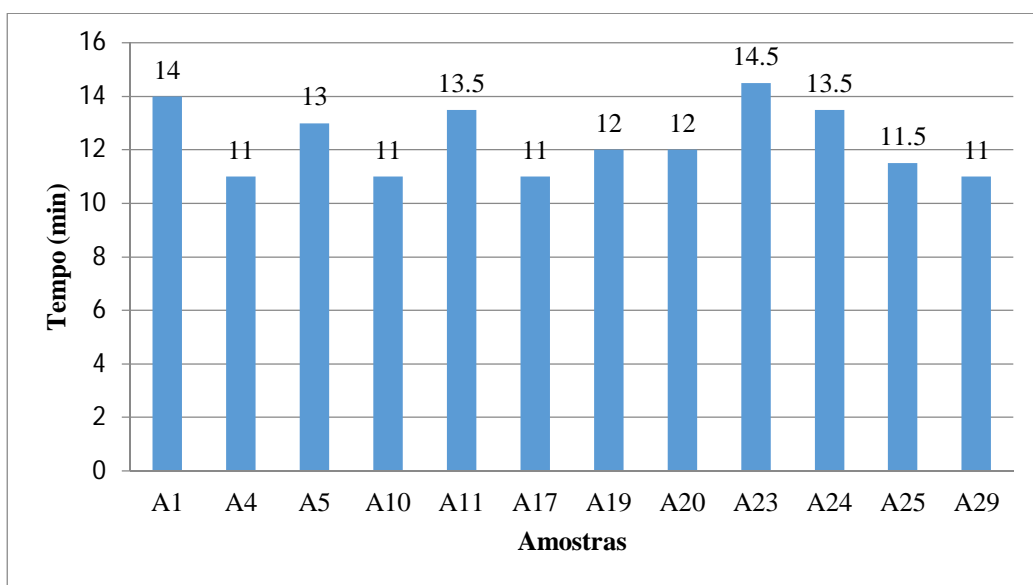


Figura 56: Resultados de ensaios de expansibilidade em colunas agrupadas.

Os tempos de arrefecimentos obtidos variam entre 11 e 14,5 minutos, a que corresponde a uma média de 12,33 minutos. As amostras A4, A10, A17 e A29 apresentam um tempo de arrefecimento mais baixo, enquanto que, a mostra A23 apresenta o tempo de arrefecimento mais elevado, 14,5 minutos. Estes resultados encontram-se abaixo do valor médio de referência apresentado por Gomes (2002) de 22 minutos, o que traduz-se por uma limitação na aplicação em fármacos.

5.10. Análise Estatística

A análise estatística tinha como objectivo efectuar análises univariadas, bivariadas e multivariadas. A análise univariada consistiu em descrever os parâmetros de localização central (média e mediada) e os parâmetros de dispersão (desvio padrão, curtose, assimetria, quartis e os valores mínimos e máximos da distribuição), A análise bivariada consistiu na análise da matriz de correlação de Pearson e por último a análise multivariada consistiu na análise dos componentes principais (ACP).

5.10.1. Análise Estatística Descritiva dos Ensaio Tecnológicos

A tabela 18 que se segue apresenta os resultados da análise estatística descritiva para as doze (12) amostras relativamente aos Ensaio Tecnológicos.

Tabela 18: Análise estatística descritiva dos Ensaio Tecnológicos

Amostra	% Areia	% Silte	% Argila	IA (g/m²)	IP	SE (m²/g)	TA (min)	Exp.
Mínimo	25.22	13.96	10.35	16.07	25.33	29.08	11.00	13.60
Média	55.83	25.89	18.29	41.31	37.20	45.70	12.33	27.06
Mediana	60.70	24.94	14.46	41.15	36.56	46.07	12.00	28.33
D. Padrão	13.51	8.38	8.45	19.70	8.83	10.67	1.30	7.49
Curtose	0.97	-0.55	-0.64	0.27	-0.22	-0.69	-1.47	-0.07
Assimetria	-1.31	0.50	0.86	0.67	0.64	-0.15	0.40	-0.15
Máximo	68.37	41.41	33.37	82.95	54.69	62.86	14.50	40.53
P10	40.39	16.69	10.89	20.56	27.90	30.83	11.00	17.81
P25	50.21	20.28	11.36	22.87	31.03	40.25	11.00	23.03
P50	60.70	24.94	14.46	41.15	36.56	46.07	12.00	28.33
P75	63.73	30.83	23.43	50.74	40.86	51.44	13.50	31.28
P90	68.10	36.17	31.79	62.39	47.45	58.35	13.95	33.69
P95	68.28	38.58	32.96	72.31	50.74	60.57	14.23	36.90

A figura 57 ilustra o diagrama boxplot que compara a distribuição dos valores dos Ensaio Tecnológicos

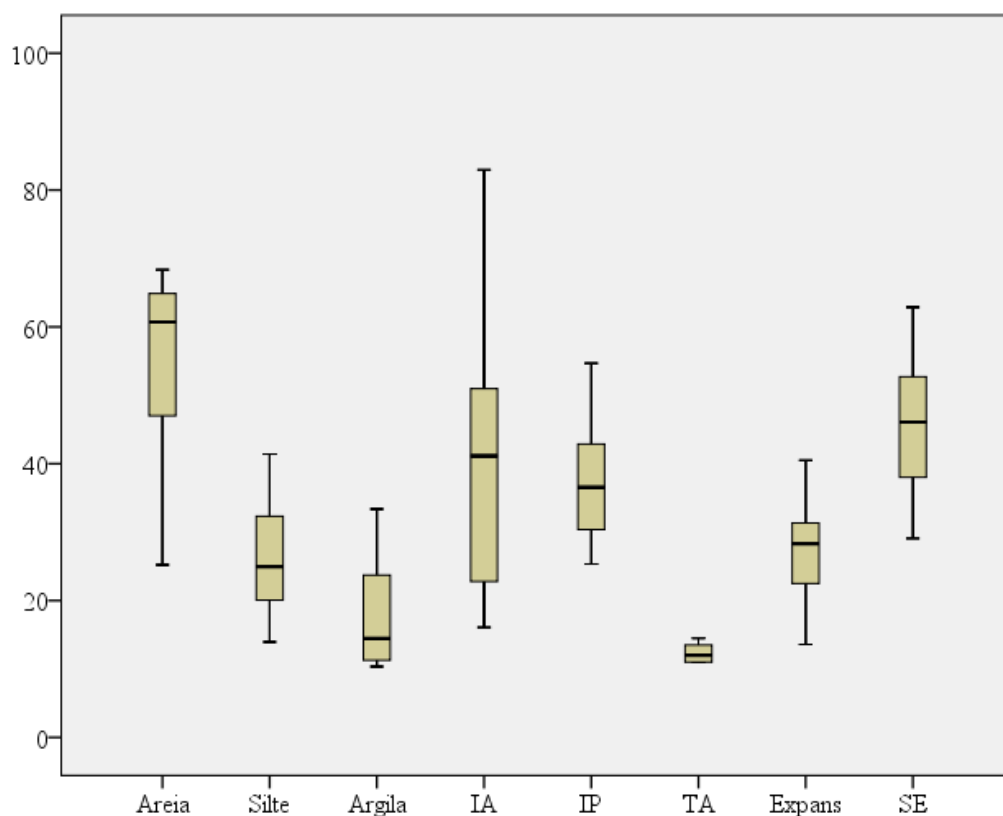


Figura 57: Diagrama Boxplot que mostra a distribuição dos valores dos Ensaio Tecnológicos.

Da análise feita aos diagramas da Figura 57 referentes aos Ensaio Tecnológicos, constata-se que que todas as variáveis apresentam uma distribuição assimétrica, sendo que as variáveis, Silte, Argila, IA, IP, TA apresentam uma assimetria positiva, enquanto que as variáveis Areia, SE e Exp apresentam assimetria negativa o que vem a coincidir com a estatística descritiva apresentada na Tabela 18.

Os valores das médias das variáveis estão mais próximos dos valores mínimos do que dos valores máximos, mostrando que estas variáveis apresentam valores relativamente altos, com as exceções das variáveis Areia e Espansibilidade, em que o valor médio está mais próximo do valor máximo do que do valor mínimo.

5.10.2. Análise Estatística Descritiva dos Ensaio Mineralógicos

Na tabela 19 apresenta-se a análise estatística descritiva dos Ensaio Mineralógicos.

Tabela 19: Análise estatística descritiva dos Ensaio Mineralógicos

Amostra	Sm (%)	Il (%)	Kaol (%)	Qz (%)	Phyl (%)	Oxi/HidFe (%)
Mínimo	0.0	11.5	36.3	8.0	27.7	9.13
Média	0.9	31.0	68.1	20.1	46.8	20.43
Mediana	0.0	29.4	70.6	18.1	48.2	20.88
D. Padrão	2.1	13.1	14.1	8.7	8.8	6.36
Curtose	4.3	0.0	1.3	-0.2	0.4	-0.49
Assimetria	2.3	0.5	-0.9	0.6	-0.8	-0.53
Máximo	6.3	57.5	88.5	36.8	56.4	28.83
P10	0.0	16.0	55.4	9.9	39.5	10.99
P25	0.0	23.6	60.3	16.0	41.3	17.72
P50	0.0	29.4	70.6	18.1	48.2	20.88
P75	0.0	39.7	75.4	25.9	55.4	24.42
P90	3.7	44.6	83.6	31.9	56.1	28.04
P95	5.1	50.5	86.2	34.4	56.3	28.52

Na figura 58 apresenta-se o diagrama de boxplot que mostras a distribuição dos valores dos Ensaio Mineralógicos.

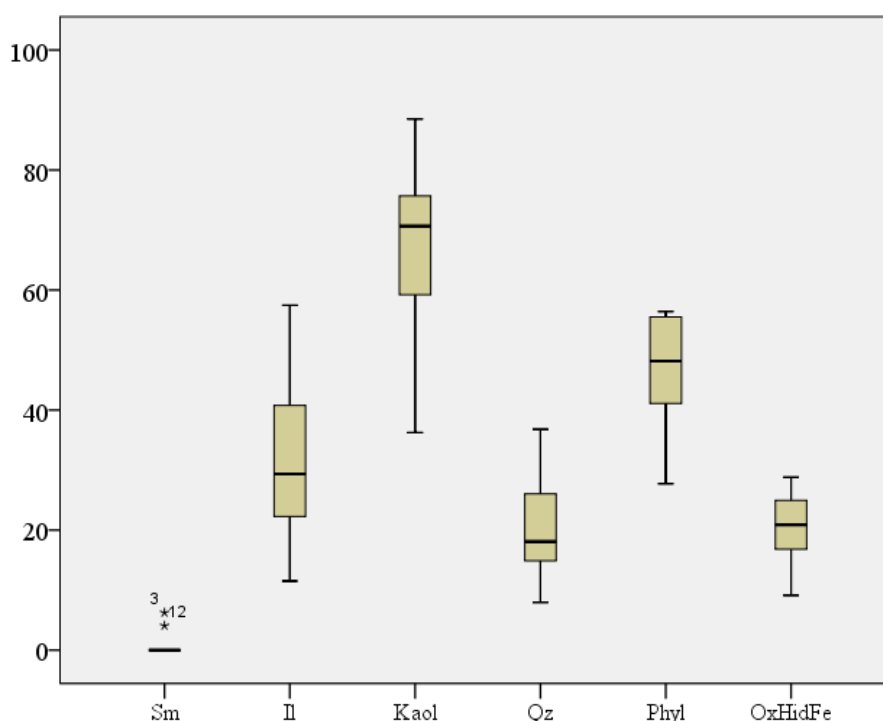


Figura 58: Diagrama Boxplot que mostra a distribuição dos valores dos Ensaio Mineralógicos.

Da análise feita aos diagramas da Figura 58 referentes aos Ensaios Mineralógicos, constata-se que que todas as variáveis apresentam uma distribuição assimétrica, sendo que as variáveis, Sm, Il e Qz, apresentam uma assimetria positiva, enquanto que as variáveis Kaol, Phyl e Oxi/HidFe apresentam assimetria negativa o que vem a coincidir com a estatística descritiva apresentada na Tabela 19.

Os valores das médias das variáveis Sm, Il e Qz estão mais próximos dos valores mínimos do que dos valores máximos, mostrando que estas variáveis apresentam valores relativamente altos, por sua vez, as médias das variáveis Kaol, Phyl e Oxi/HidFe, estão mais próximos do valores máximos do que dos valores mínimos, mostrando que estas variáveis apresentam valores relativamente baixos.

5.10.3. Análise Estatística Descritiva dos Ensaios Químicos

Na tabela 20 apresenta-se a análise estatística descritiva dos Ensaios Químicos em que os teores dos elementos químicos encontram-se em percentagem (%).

Tabela 20: Análise estatística descritiva dos Ensaios Químicos.

	CTC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Mínimo	7.20	37.25	23.74	4.97	0.05	0.99	0.04	1.39	0.73	0.02	9.73
Média	9.60	40.81	28.48	12.10	0.09	2.09	0.07	2.19	1.19	0.05	12.64
Mediana	9.30	41.12	28.94	12.31	0.08	1.95	0.06	2.22	1.20	0.05	11.91
D. Padrão	2.49	2.40	2.74	4.72	0.04	0.92	0.02	0.46	0.25	0.03	3.49
Curtose	0.00	-0.59	-0.58	-1.45	5.82	1.48	1.77	2.34	-0.80	-1.35	9.92
Assimetria	0.92	0.27	-0.79	-0.02	2.20	1.14	1.12	0.77	-0.59	0.36	3.02
Máximo	14.80	45.15	31.43	18.40	0.21	4.23	0.12	3.27	1.47	0.10	23.32
P10	7.20	37.94	24.01	6.82	0.06	1.11	0.06	1.84	0.84	0.02	10.66
P25	7.50	39.16	27.05	8.48	0.06	1.54	0.06	1.88	1.06	0.03	11.36
P50	9.30	41.12	28.94	12.31	0.08	1.95	0.06	2.22	1.20	0.05	11.91
P75	11.05	42.18	30.82	16.27	0.10	2.38	0.08	2.34	1.42	0.07	12.41
P90	12.70	43.77	31.22	17.95	0.12	3.08	0.10	2.50	1.43	0.09	13.05
P95	13.70	44.47	31.33	18.17	0.16	3.62	0.11	2.86	1.45	0.09	17.70

Na Figura 59 apresenta-se os Diagramas Boxplot que mostra a distribuição dos valores dos Ensaios Químicos.

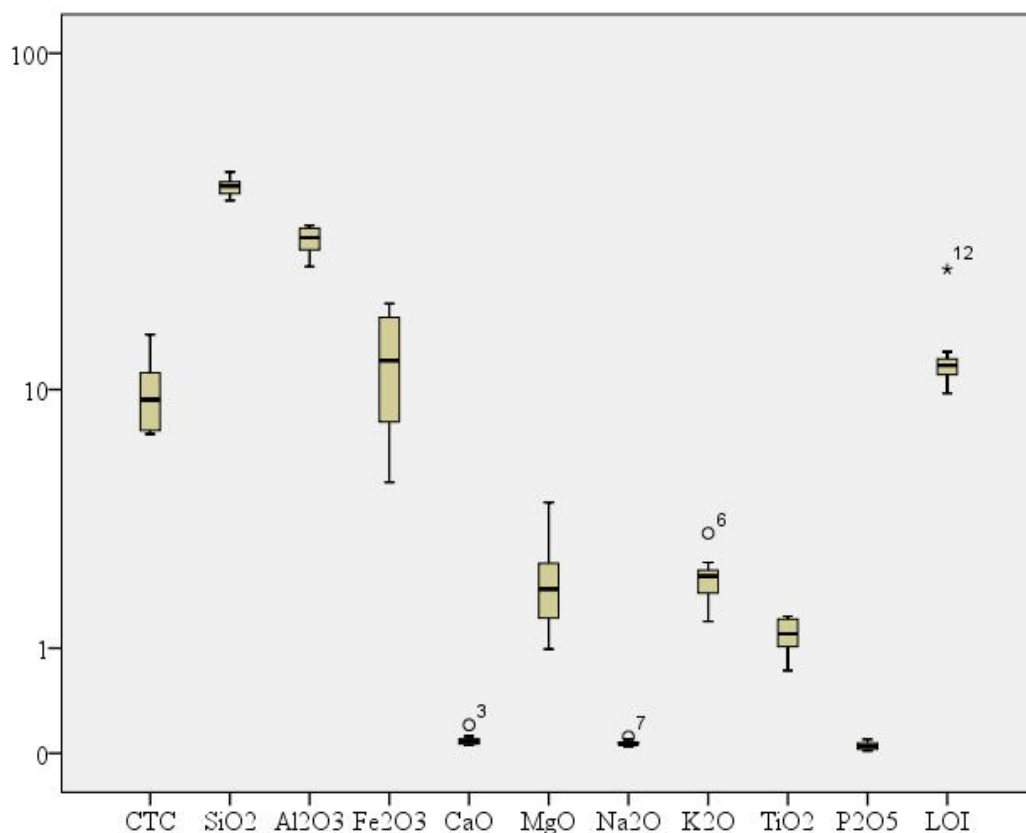


Figura 59: Diagrama Boxplot que mostra a distribuição dos valores dos Ensaaios Químicos.

Da análise feita aos diagramas da Figura 59 referentes aos Ensaaios Químicos, constata-se que que todas as variáveis apresentam uma distribuição assimétrica, sendo que as variáveis, CTC, SiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, LOI, apresentam uma assimetria positiva, enquanto que as variáveis Al₂O₃, Fe₂O₃ e TiO₂ apresentam assimetria negativa o que vem a coincidir com a estatística descritiva apresentada na Tabela 20.

Os valores das médias das variáveis CTC, SiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ e LOI estão mais próximos dos valores mínimos do que dos valores Máximos, mostrando que estas variáveis apresentam valores relativamente altos, por sua vez, as médias das variáveis Al₂O₃ e Fe₂O₃, estão mais próximos dos valores máximos do que dos valores mínimos, mostrando que estas variáveis apresentam valores relativamente baixos.

5.10.4. Correlação

Foi realizada uma análise de correlação entre 25 variáveis (Tecnológicas, Mineralógicas e Químicas), de modo a identificar qualquer relação significativa entre elas. A ferramenta estatística utilizada para encontrar relações entre variáveis foi o coeficiente de correlação de Pearson, r . Foi organizada uma matriz de correlação, como se mostra na tabela 21.

Na matriz de correlação pode observar-se que as variáveis que apresentam o maior número de relações significativas ($r > 0,50$, em valor absoluto) com os outras variáveis são IP, SE, Al_2O_3 e Fe_2O_3 (com 8 relações significativas cada), seguidos de Kaol, SiO_2 , CaO e CIA (com 7 relações cada), de Expansibilidade, Phyl, MgO e P_2O_5 (com 6 relações estabelecidas cada) e de Il, CTC e K_2O (com 5 relações cada) de IA, Oxi/HidFe (com 4 relações cada) e por último de Qz, Na_2O e TiO_2 (com 2,1 e 1 relações respectivamente). Por outro lado, é interessante realçar que o parâmetro TA não se relaciona significativamente com nenhum das outras variáveis.

As variáveis que se correlacionam positivamente, em ordem decrescente, são: SiO_2/Phyl ($r = 0,83$), CaO/Sm ($r = 0,83$), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Oxi}/\text{Hid.Fe}$ ($r = 0,82$), CTC/Sm ($r = 0,81$), MgO/Exp ($r = 0,79$), CaO/CTC ($r = 0,70$), CaO/IP ($r = 0,66$), MgO/Il ($r = 0,65$), CTC/IP ($r = 0,64$), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ($r = 0,60$), $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($r = 0,59$), $\text{K}_2\text{O}/\text{IP}$ ($r = 0,59$), Expans/IP ($r = 0,58$), Kaol/IA ($r = 0,58$), CIA/Phyl ($r = 0,58$), $\text{CIA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($r = 0,58$), CIA/Kaol ($r = 0,58$), TiO/IP ($r = 0,57$), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SE}$ ($r = 0,55$), Sm/IP ($r = 0,54$), Sm/Expans ($r = 0,54$), CTC/SE ($r = 0,53$), $\text{K}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($r = 0,53$), Sm/SE ($r = 0,53$), CaO/SE ($r = 0,53$), Qz/SE ($r = 0,52$), Qz/Sm ($r = 0,51$), MgO/CaO ($r = 0,51$), $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Oxi}/\text{hidFe}$ ($r = 0,51$), $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ($r = 0,50$).

As variáveis que se correlacionam negativamente, em ordem crescente, são: Kaol/Il ($r = -0,99$), $\text{CIA}/\text{K}_2\text{O}$ ($r = -0,88$), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ($r = -0,85$), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Phyl}$ ($r = -0,81$), CIA/IP ($r = -0,80$), $\text{SiO}_2/\text{Ox}/\text{iHidFe}$ ($r = -0,80$), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sm}$ ($r = -0,78$), $\text{Oxi}/\text{HidFe}/\text{Phyl}$ ($r = -0,75$), $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Expans}$ ($r = -0,75$), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SE}$ ($r = -0,72$), MgO/Kaol ($r = -0,68$), $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($r = -0,67$), $\text{CIA}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($r = -0,65$), Il/IA ($r = -0,63$), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CTC}$ ($r = -0,62$), SiO_2/SE ($r = -0,61$), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IP}$ ($r = -0,60$), $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Phyl}$ ($r = -0,60$), $\text{Kaol}/\text{Expans}$ ($r = -0,59$), $\text{K}_2\text{O}/\text{Phyl}$ ($r = -0,58$), MgO/IP ($r = -0,58$), CIA/Il ($r = -0,57$), CaO/Kaol ($r = -0,57$), $\text{P}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ ($r = -0,56$), $\text{K}_2\text{O}/\text{IA}$ ($r = -0,55$), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($r = -0,53$), Kaol/Sm ($r = -0,52$), $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ($r = -0,52$), Phyl/SE ($r = 0,50$).

Estas relações lineares positivas indicam que os parâmetros correspondentes variam intimamente, e em simultâneo, na mesma direcção.

A forte correlação positiva entre os pares SiO_2/Phyl e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sugere que a maior parte da sílica constante da análise química da fração $< 63\mu\text{m}$ é proveniente dos filossilicatos (Caulinite, Illite-Mica).

A forte correlação positiva entre o par $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Oxi}/\text{HidFe}$ permite-nos inferir que a maior parte do ferro resultante da análise química da fração $< 63\mu\text{m}$ é resultante dos Óxidos e Hidróxidos de Ferro, o que coincide com o argumento apresentado nas análises químicas.

A forte correlação positiva entre o par CTC/Sm permite-nos concluir que as amostras Esmectíticas apresentam maior capacidade de troca catiónica relativamente as ilíticas e cauliniticas, porque incorporam o Cálcio e Magnésio e algum Sódio e Potássio na sua estrutura cristalina, facto que é comprovado através da correlação positivas entre o par CaO/Sm .

Relativamente as correlações negativas entre o par $\text{CIA}/\text{K}_2\text{O}$ sugere que quanto mais alterada for a rocha perde-se o Potássio devido a sua capacidade de mobilidade. A matriz de correlação mostra ainda que as correlações negativas entre os pares $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Phyl}$, $\text{SiO}_2/\text{Ox}/\text{iHidFe}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CIA}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sugerem que, com o avanço da alteração as amostras tornam-se mais ricas em minerais de Ferro e empobrecidas em filossilicatos devido as condições paleoambientais nas regiões com climas tropicais.

Tabela 21: Matriz de correlação de Pearson entre as variáveis Tecnológicas, Mineralógicas e Químicas.

	IA	IP	TA	Expan s	SE	Sm	Il	Kaol	Qz	Phyl	OxH idFe	CTC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CIA
IA	1.00	-0.21	0.12	-0.45	0.41	0.03	-0.63	0.58	0.03	0.03	-0.17	0.17	-0.13	-0.11	-0.17	-0.05	-0.58	-0.03	-0.55	0.08	0.07	0.46
IP		1.00	0.17	0.58	0.39	0.54	0.36	-0.41	0.34	-0.22	0.10	0.64	-0.15	-0.60	0.33	0.66	0.43	-0.34	0.59	0.57	-0.25	-0.80
TA			1.00	-0.01	-0.06	-0.04	-0.06	0.06	-0.32	0.33	-0.11	0.27	0.31	0.23	-0.09	0.17	0.26	-0.08	-0.11	0.12	-0.26	0.15
Expans				1.00	-0.26	0.54	0.54	-0.59	0.05	0.39	-0.42	0.48	0.42	-0.29	-0.33	0.47	0.79	0.03	0.20	0.26	-0.75	-0.38
SE					1.00	0.53	-0.17	0.08	0.52	-0.50	0.31	0.53	-0.61	-0.72	0.55	0.53	-0.34	-0.46	-0.05	0.42	0.24	-0.27
Sm						1.00	0.40	-0.52	0.51	0.09	-0.16	0.81	-0.06	-0.78	0.10	0.89	0.48	-0.26	-0.11	0.19	-0.39	-0.34
Il							1.00	-0.99	0.23	-0.02	0.00	0.02	-0.03	-0.32	0.23	0.47	0.65	-0.10	0.43	-0.21	-0.05	-0.57
Kaol								1.00	-0.29	0.01	0.03	-0.14	0.04	0.41	-0.23	-0.57	-0.68	0.13	-0.38	0.17	0.10	0.58
Qz									1.00	-0.43	0.00	0.36	-0.15	-0.44	0.28	0.43	-0.12	-0.23	0.33	-0.18	0.27	-0.49
Phyl										1.00	-0.75	0.15	0.83	0.42	-0.81	0.11	0.45	0.46	-0.58	-0.25	-0.60	0.58
OxHid Fe											1.00	-0.23	-0.80	-0.27	0.82	-0.09	-0.12	-0.49	0.45	0.17	0.51	-0.44
CTC												1.00	0.12	-0.62	0.01	0.70	0.36	-0.06	-0.10	0.41	-0.47	-0.27
SiO ₂													1.00	0.60	-0.85	-0.08	0.36	0.50	-0.27	-0.34	-0.52	0.41
Al ₂ O ₃														1.00	-0.53	-0.67	-0.16	0.36	-0.15	-0.45	0.05	0.58
Fe ₂ O ₃															1.00	0.22	-0.14	-0.39	0.53	0.23	0.59	-0.65
CaO																1.00	0.51	-0.38	0.03	0.22	-0.30	-0.42
MgO																	1.00	0.00	0.18	-0.03	-0.56	-0.33
Na ₂ O																		1.00	-0.19	-0.43	0.10	0.29
K ₂ O																			1.00	0.11	0.31	-0.88
TiO ₂																				1.00	-0.42	-0.26
P ₂ O ₅																					1.00	-0.17
CIA																						1.00

5.10.5. Análise de Componentes Principais

Como se referiu no capítulo anterior, as doze amostras, assim como as variáveis, foram separadas em três grupos, dos quais o primeiro grupo com os parâmetros dos Ensaios Tecnológicos e Mineralógicos, o segundo grupo com os dos Ensaios Tecnológicos e Químicos e por último o terceiro grupo com uma seleção de variáveis dos dois ensaios anteriores. Com este procedimento pretendia-se estabelecer as relações entre as variáveis e a similaridade entre as amostras.

5.10.5.1. Análise de Componentes Principais dos Ensaios Tecnológicos e Mineralógicos

Na tabela 22 e Figuras 60 e 61 são reportados os resultados dessa análise com base nos dados padronizados em termos dos “scores” obtidos para cada uma das variáveis, valor próprio, a variabilidade (%) e o valor da variabilidade acumulada (%). Para a análise dos factores serão considerados apenas os três primeiros por serem mais relevantes.

Tabela 22: Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP e resultados dos valores próprios, percentagem de variância e variância acumulada dos ensaios Tecnológicos e Mineralógicos.

	F1	F2	F3
IA (g/m ²)	0.56	0.56	-0.42
IP	-0.68	0.36	0.02
SE (m ² /g)	-0.06	0.95	0.15
Expans.	-0.78	-0.25	-0.42
Sm (%)	-0.70	0.53	-0.27
Il (%)	-0.86	-0.28	0.22
Kaol (%)	0.91	0.18	-0.16
Qz (%)	-0.42	0.62	0.04
Oxi/Hidr Fe (%)	0.10	0.21	0.92
Valor Próprio	3.64	2.24	1.36
Variabilidade (%)	40.49	24.93	15.13
% acumulada	40.49	65.42	80.54

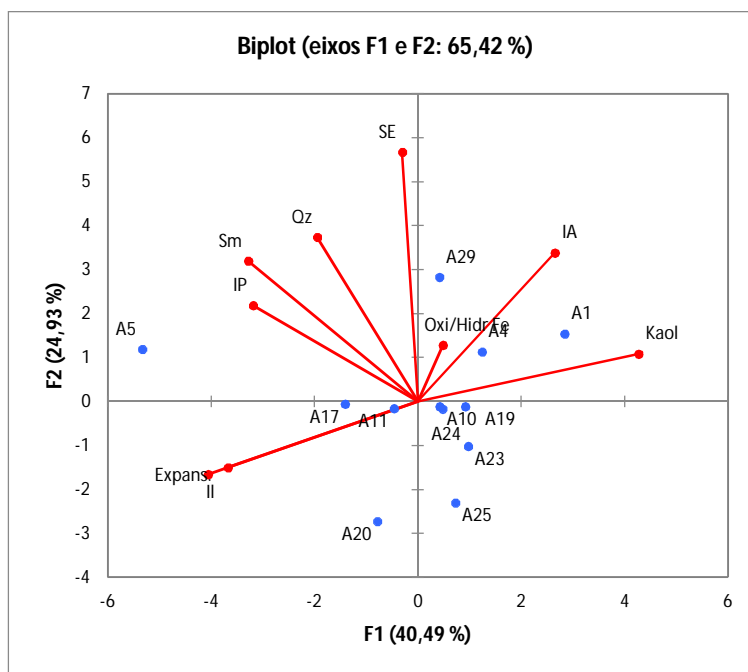


Figura 60: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis dos Ensaios Tecnológicos e Mineralógicos (Fator 1 vs Fator 2).

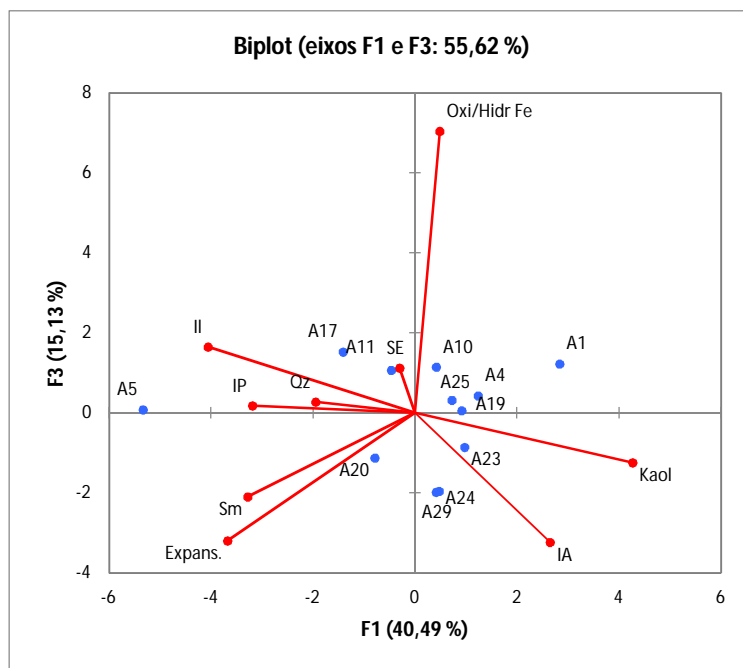


Figura 61: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis dos Ensaios Tecnológicos e Mineralógicos (Fator 1 vs Fator 3).

A análise do primeiro plano factorial (Figura 60 e 61), constituídos pelos eixos principais 1 e 2 que contém 65,42% da informação contida na matriz de correlação, onde o fator 1 explica 40,49% da variância e coloca em oposição as amostras A1 e A4 que são influenciadas pelas variáveis índice de abrasividade (IA) e caulinite (Kaol) da amostra A5 que é influenciada pelas variáveis Índice de plasticidade (IP), Expansibilidade (Expans.), Esmectite (Sm) e Ilite (Il).

O factor 2 explica 24.93% da variância e separa as amostras A29 que é influenciada pelas variáveis índice de abrasividade (IA), superfície específica, (SE) expansibilidade (Expans.) e quartzo (Qz) das restantes amostras. Relativamente ao factor 3, este explica 15,13 % da variância e apresenta uma correlação positiva com a varável oxidos e hidróxidos de ferro (Oxi/HidFe).

5.10.5.2. Análise dos Componentes Principais dos Ensaio Tecnológicos e Químicos

Na tabela 23 e figura 62 e 63 apresentam-se os resultados da Analise dos Componentes Principais dos Ensaio Tecnológicos e Químicos de modo a estudar a correlação entre grupo de variáveis e grupo de amostra.

Tabela 23: Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP e resultados dos valores próprios, percentagem de variância e variância acumulada dos Ensaio Tecnológicos e Químicos.

	F1	F2	F3
IA (g/m ²)	0.06	-0.53	0.76
IP	-0.78	0.50	0.03
SE (m ² /g)	-0.74	-0.42	0.41
Expans.	-0.21	0.93	0.05
CTC (meq/100g)	-0.57	0.41	0.64
SiO ₂ (%)	0.65	0.66	0.27
Al ₂ O ₃ (%)	0.90	0.01	-0.22
Fe ₂ O ₃ (%)	-0.74	-0.45	-0.45
CIA	0.80	-0.29	0.44
Valor Próprio	3.95	2.46	1.68
Variabilidade (%)	43.87	27.37	18.63
% acumulada	43.87	71.24	89.87

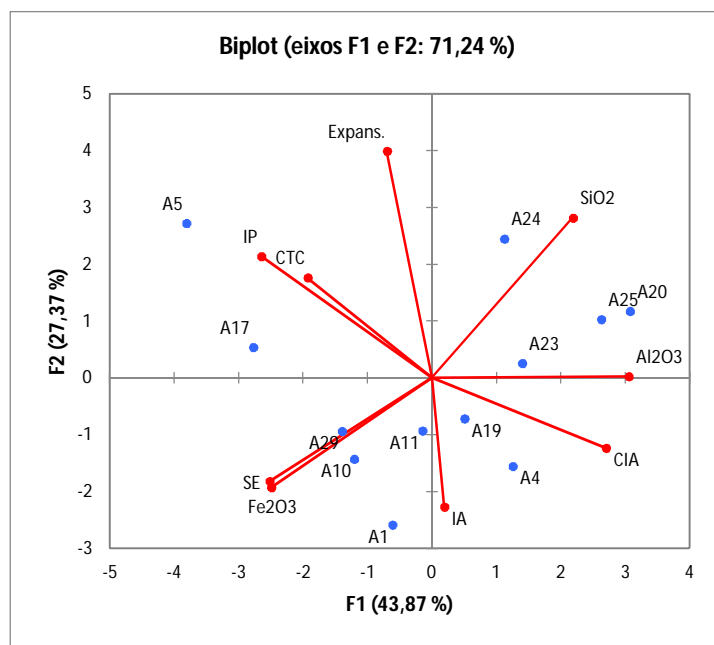


Figura 62: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis dos Ensaios Tecnológicos e Químicos (Fator 1 vs Fator 2).

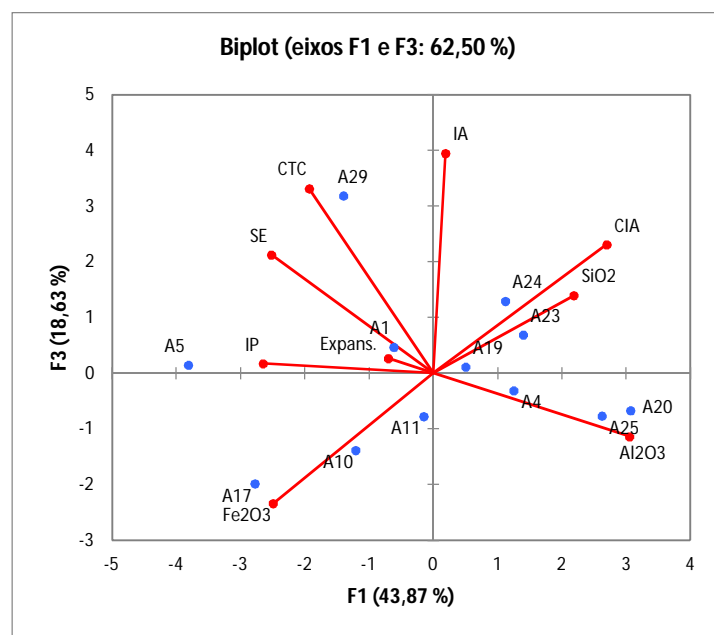


Figura 63: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis dos Ensaios Tecnológicos e Químicos (Fator 1 vs Fator 3).

A análise do primeiro plano factorial (Figura 62 e 63), constituídos pelos eixos principais 1 e 2 que contém 71,24% da informação contida na matriz de correlação, onde o fator 1 explica 43,87% da variância e coloca em oposição as amostras A20, A23 e A25, que são influenciadas

pelas variáveis SiO_2 , Al_2O_3 e Índice Químico de alteração (CIA) das amostras AA5, A17 e A29 que é influenciada pela capacidade de troca catiónica (CTC), índice de plasticidade (IP), superfície específica (SE) e Fe_2O_3 .

O factor 2 explica 27,37% da variância e separa as amostras A5 e A25 que são fortemente influenciadas pelas variáveis índice de plasticidade (IP), expansibilidade (Expan.) e SiO_2 das amostras A1, A4, A10, A11 e A19 que são fortemente influenciada pelo Índice de Abrasividade (IA). Relativamente ao factor 3, este explica 18,63 % da variância e explica a oposição entre a amostra A29 influenciada pela capacidade de troca catiónica (CTC) e índice de abrasividade (IA) das restantes amostras.

5.10.5.3. Análise dos Componentes Principais das Variáveis Seleccionadas

Na tabela 24 e figuras 64 e 65 apresenta-se a os resultados na Análise dos Componentes Principais de algumas variáveis seleccionadas de forma que se pudesse estudar a similitude entre elas.

Tabela 24: Correlação entre as variáveis e os eixos da ACP e resultados dos valores próprios, percentagem de variância e variância acumulada das variáveis seleccionadas.

	F1	F2	F3
IA (g/m^2)	0.21	-0.37	0.77
IP	-0.74	0.34	0.11
SE (m^2/g)	-0.64	-0.38	0.60
Expan.	-0.26	0.89	-0.06
Sm (%)	-0.65	0.49	0.46
Il (%)	-0.51	0.53	-0.55
Kaol (%)	0.57	-0.57	0.45
Qz (%)	-0.59	0.05	0.25
Phyl (%)	0.61	0.68	0.19
Oxi/Hidr Fe (%)	-0.46	-0.69	-0.36
CTC (meq/100g)	-0.48	0.43	0.67
SiO_2 (%)	0.61	0.71	0.09
Al_2O_3 (%)	0.87	-0.03	-0.33
Fe_2O_3 (%)	-0.74	-0.55	-0.25
CIA	0.86	-0.10	0.32
Autovalor	5.66	3.97	2.65
Variabilidade (%)	37.72	26.47	17.66
% acumulada	37.72	64.19	81.85

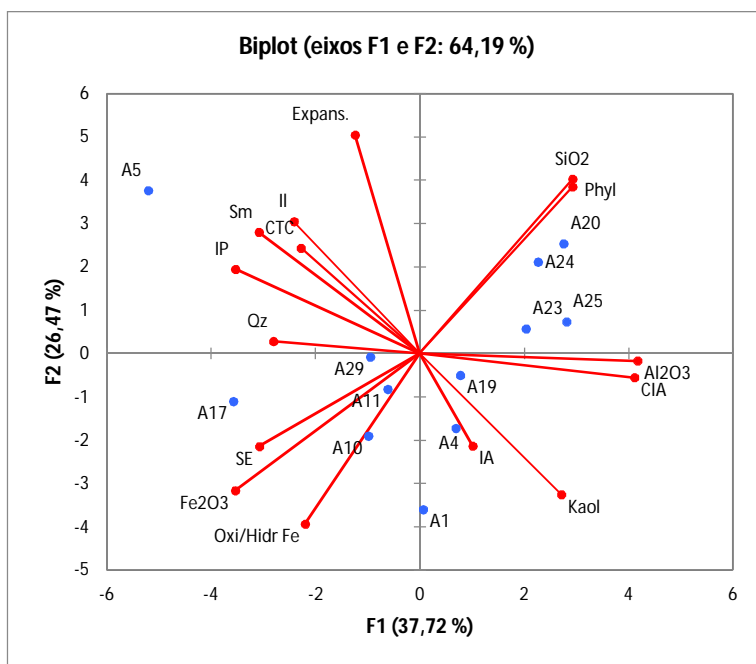


Figura 64: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis Seleccionadas (Fator 1 vs Fator 2).

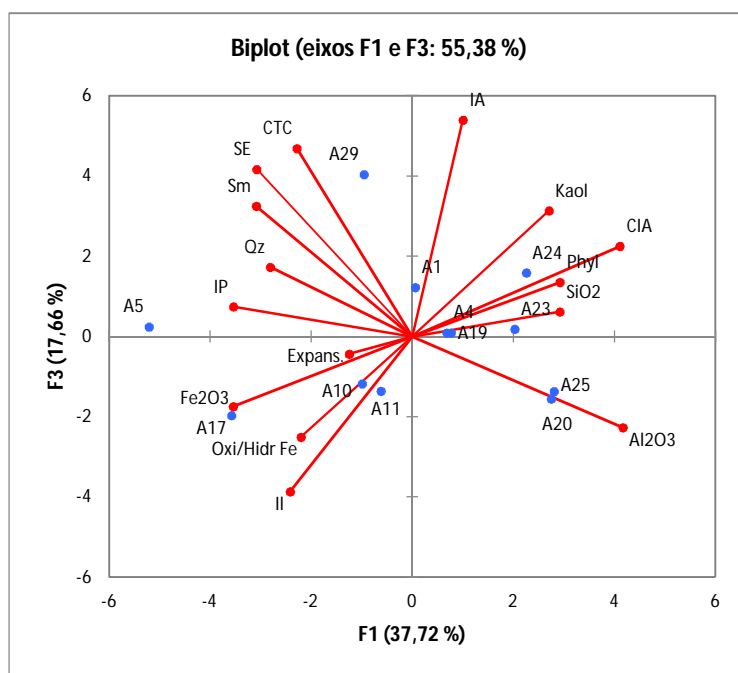


Figura 65: Projeção da Análise de Componentes Principais das amostras e variáveis Seleccionadas (Fator 1 vs Fator 3).

A análise do primeiro plano factorial (Figura 64 e 65), constituídos pelos eixos principais 1 e 2 que contém 64,19% da informação contida na matriz de correlação, onde o fator 1 explica 37,72% da variância e coloca em oposição as amostras A19, A20, A23, A24 e A25, que são influenciadas fortemente pela presença da caulinite (Kaol), filossilicato (Phyl), SiO_2 , Al_2O_3 e CIA das amostras A5, A17 e A29 que são influenciadas por índice de plasticidade (IP), superfície específica (SE), esmectite (Sm), ilite (Il), quartzo (Qz) e Fe_2O_3 .

O factor 2 explica 26,47% da variância e coloca em oposição a amostras A24 influenciada pela variável expansibilidade (Expans.), ilite (Il), filossilicato (Phyl) e SiO_2 das amostras A1, A4, A10 e A11 que é influenciada por caulinite (Kaol), óxidos e hidroxidos de ferro (Oxi/HidFe) e Fe_2O_3 . Relativamente ao factor 3, este explica 17,66 % da variância e explica a oposição entre a amostra A29 influenciada pelo índice de abrasividade (IA), superfície específica (SE) e capacidade de troca cationica (CTC) da amostra A10 e A11 que é fortemente influenciada pela ilite (Il).

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

As argilas de Cafumpe são caracterizadas por apresentarem uma textura constituída por areia siltosa, areia-argilo-siltosa e siltes argilosos de cor avermelhada, vermelha amarelada e acinzentada.

A mineralogia da fracção <63 µm destas argilas é predominantemente constituída por filossilicatos, onde a caulinite e mica / ilite são as fases mais abundantes. Como minerais acessórios foram identificados goetite, hematite, magnetite-maghemite, jarosite, lepidocrocite, akaganeite, feldspato potássico, brucite, boehmite, anatase, alunite e marcassite.

Relativamente à mineralogia da fracção inferior a 2 µm, a caulinite é a fase mineral dominante, representando em média 68,11% da componente argilosa.

A análise granulométrica revela que as amostras apresentam quantidades excessivas de areia (quartzo) na fracção total o que limita a sua aplicação em geomedicina e para a produção de telhas, porém ainda podem eventualmente ser usadas em fábrica cerâmica para a produção de tijolos.

A análise química dos elementos maiores revela quantidades limitadas de fundentes (Na_2O e K_2O) o que se reflete no maior custo em termos energéticos para a cozedura da massa cerâmica.

Os teores em óxidos dos principais elementos constituintes destas rochas estão directamente correlacionados com os teores mineralógicos obtidos, com valores de SiO_2 altos e da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ relativamente baixos, e elevadas concentrações em Fe_2O_3 e Al_2O_3 assim como de PR, reflectindo quantidades significativas de quartzo e a predominância de caulinite e minerais de ferro nas amostras.

As quantidades de sílica e ferro são demasiado altos, não sendo tolerados no ciclo de trabalho cerâmico de qualidade.

Ao contrário do que seria de prever, os valores de MgO nas amostras estudadas são relativamente altos, o que sugere a presença de biotite, ainda que não tenha sido detetada na análise mineralógica.

A análise estatística através da matriz de correlação de Pearson revela que a sílica existente na fração <63 µm está associado com a presença de filossilicato devido a forte correlação positiva entre ambas as variáveis.

As argilas de Cafumpe no geral, manifestam um reduzido grau de diferenciação mineralógica. As amostras apresentam valores altos nos limites de consistência, o que se traduz em amostras com elevada plasticidade.

Relativamente a trabalhos futuros, existem várias ideias que serviriam para completar e complementar o trabalho já efectuado no âmbito desta tese.

Numa primeira fase seria importante efectuar um estudo mais pormenorizado do depósito desta zona de modo a se poderem estabelecer as colunas tipológicas de cada depósito e tentar estender este estudo pelos restantes depósitos que não foram agora estudados, embora muito acidentado em que esta zona se encontra dificulta bastante as amostragens.

Posteriormente seria também interessante comparar os resultados obtidos para a zona de Cafumpe com outros depósitos existentes em Moçambique.

Uma outra investigação a concretizar seria ainda o estudo isotópico das amostras de modo a estabelecer melhor a proveniência dos sedimentos e a sua idade.

Sub ponto de vista cerâmico pretende-se realizar outros ensaios que não foram agora realizados tais como ensaios de cozedura a várias temperaturas, absorção de água entre outros.

BIBLIOGRAFIA

- Alao, D. A. (1983). *Geology and Engineering Properties of Laterites from Ilorin, Nigeria. Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam*, 8.
- Andrejkovičová, S., Sudagar, A., Rocha, J., Patinha, C., Hajjaji, W., Da Silva, E. F., ... Rocha, F. (2016). The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers. *Applied Clay Science*, 126, 141–152. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.009>
- Aristizábal, E., Roser, B., & S. Yokota. (2009). Patrones e índices de meteorización química de los depósitos de vertiente y rocas fuentes en el Valle de Aburrá. *Universidad de Shimane, Matsue, Japón.*, 16. Obtido de <http://www.scielo.org.co/pdf/bcdt/n25/n25a03>
- Barca, A. (1992). *Perfil Físico: Coleção “Conhecer Moçambique 1*. Maputo: Editora Escolar.
- Carvalho, A. M. G. de. (2003). *Geologia Sedimentar: Sedimentogénese* (1.^a ed., Vol. 1). Lisboa: Ancora Editora.
- Carvalho, A. M. G. de. (2005). *Geologia Sedimentar: Sedimentologia* (1.^a ed., Vol. 2). Lisboa: Ancora Editora.
- Carvalho, A. M. G. de. (2006). *Geologia Sedimentar: Rochas Sedimentares* (1.^a ed., Vol. 3). Lisboa: Ancora Editora.
- Coelho, A., ChaminÉ, H. I., Gomes, A., Fonseca, P. E., & and Rocha, F. T. (2009). Kaolin deposits along the Espinho–Albergariaa-Velha metamorphic belt (NW Portugal): structural geology and morphotectonics framework. *Caderno de Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 34, 89–120. Obtido de <file:///C:/Users/hp/Downloads/antoniogomes11000090989.pdf>
- Coroado, João F., Ferraz, E., Gomes, C. F., & Rocha, F. (2010). Clays from Vila Nova da Rainha (Portugal): Appraisal of their relevant properties in order to be used in construction ceramics. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 7, 189–200.
- Costa, C. S., Rocha, F., Varum, H., & Velosa, A. (2013). Influence of the mineralogical composition on the properties of adobe blocks from Aveiro, Portugal. *Clay Minerals*, 48(5),

- 749–758. <http://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.5.07>
- Cristelo, N. (2001). *Estabilização de solos residuais graníticos através da adição de cal*. Universidade de Minho. Obtido de <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/150>
- Dondi, M., Guarini, G., Ligas, P., Palomba, M., & Raimondo, M. (2001). Chemical, mineralogical and ceramic properties of kaolinitic materials from the Tresnuraghes mining district (Western Sardinia, Italy). *Applied Clay Science*, 18(3-4), 145–155. [http://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00042-9](http://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00042-9)
- Faria, P. A. G. (2005). *Propriedades composicionais e geotécnicas de solos argilosos em obras rodoviárias*. Universidade de Aveiro. Obtido de <http://ria.ua.pt/handle/10773/4902>
- Fernandes, P., Rodrigues, B., Jorge, R. C. G. S., & Marques, J. (2014). Potencial gerador de hidrocarbonetos dos argilitos carbonosos das Formações de Vúzi e de Moatize (Karoo Inferior) da Bacia Carbonífera de Moatize – Minjova, Província de Tete, Moçambique. *Comunicacoes Geologicas*, 101, 433–437.
- Gillott, J. E. (1987). *Clay in Engineering Geology - Developments in Geotechnical Engineering* (Vol. 41). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.
- Gomes, C. F. (1988). *ARGILAS: O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gomes, C. F. (2002). *Argilas, aplicações na indústria*. Aveiro: O Liberal, Empresa de Artes Graficas, Lda.
- GTK Consortium. (2004). Carta Geológica de Moçambique na escala 1/250000: Rotanda/Chimoio, folha No. 1932/1933. Maputo.
- GTK Consortium. (2006a). *Notícia Explicativa, geologia das folhas 1631, 1632, 1633, 1634, 1732/1733, 1734, 1832, 1833, 1834, 1932, 1933, 1934* (Vol. 2). Maputo.
- GTK Consortium. (2006b). *Noticia explicativa, Geologia das Folhas 2032/2033, 2034/2035, 2131/2132, 2133, 2134/2135, 2231, 2232, 2233, 2234/2235, 2331/2332, 2333, 2334/2335, 2431/2432, 2433, 2434/2435, 2531/2532, 2533/2534 e 2632*. (Vol. 1). Maputo: Direcção nacional de Geologia.

- Guimarães, V., Rodrigue-Castellónb, E., Algarra, M., Rocha, F., & Bobos, I. (2016). Influence of pH, layer charge location and crystal thickness distribution of U(VI) sorption onto heterogeneous dioctahedral smectite. *Journal of Hazardous Materials*, 246–258. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.060>
- Gwavava, O., & Ranganai, R. T. (2009). The Geology and Structure of the Masvingo Greenstone Belt and Adjacent Granite Plutons from Geophysical Data, Zimbabwe Craton. *Geological Society of South Africa*, 277–290. Obtido de [http://www.africaarray.psu.edu/publications/pdfs/277_290 Gwavava_Ranganai.pdf](http://www.africaarray.psu.edu/publications/pdfs/277_290%20Gwavava_Ranganai.pdf)
- Hajjaji, W., Pullar, R. C., Labrincha, J. A., & Rocha, F. (2016). Aqueous Acid Orange 7 dye removal by clay and red mud mixes. *Applied Clay Science*, 126, 197–206. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.016>
- Harben, B. P. W., & Kuzvart, M. (1996). *Industrial Minerals: A Global Geology*. london: Ltd., Industrial Minerals information.
- Jelsma, H. A., Beek, P. R. van der, & Vinyu, M. L. (1993). Tectonic evolution of the Bindura-Shamva greenstone belt (northern Zimbabwe): progressive deformation around diapiric structures. *Journal Structural. Geology*, 163–176.
- Jeridi, K., Hachani, M., Hajjaji, W., Moussi, B., Medhioub, M., López-Galindo, A., ... Jamoussi, F. (2008). Technological behaviour of some Tunisian clays prepared by dry ceramic processing. *Clay Minerals*, 43(3), 339–350. <http://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.3.01>
- Ligas, P., Uras, I., Dondi, M., & Marsigli, M. (1997). Kaolinitic materials from Romana (north-west Sardinia, Italy) and their ceramic properties. *Applied Clay Science*, 12(1-2), 145–163. [http://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00004-5](http://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00004-5)
- Liuqin, Chen, Fusheng, Guo, E, R. J. S., & Li, Y. (2016). Petrography and geochemistry of the Late Cretaceous redbeds in the Gan-Hang Belt, southeast China: implications for provenance, source weathering, and tectonic setting. *International Geology Reviw*. <http://doi.org/10.1080/00206814.2016.1141378>
- Lowell, S., Shields, J., Thomas, M., & Thommes, M. (2004). Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. *Springer Science+Business Media, New*

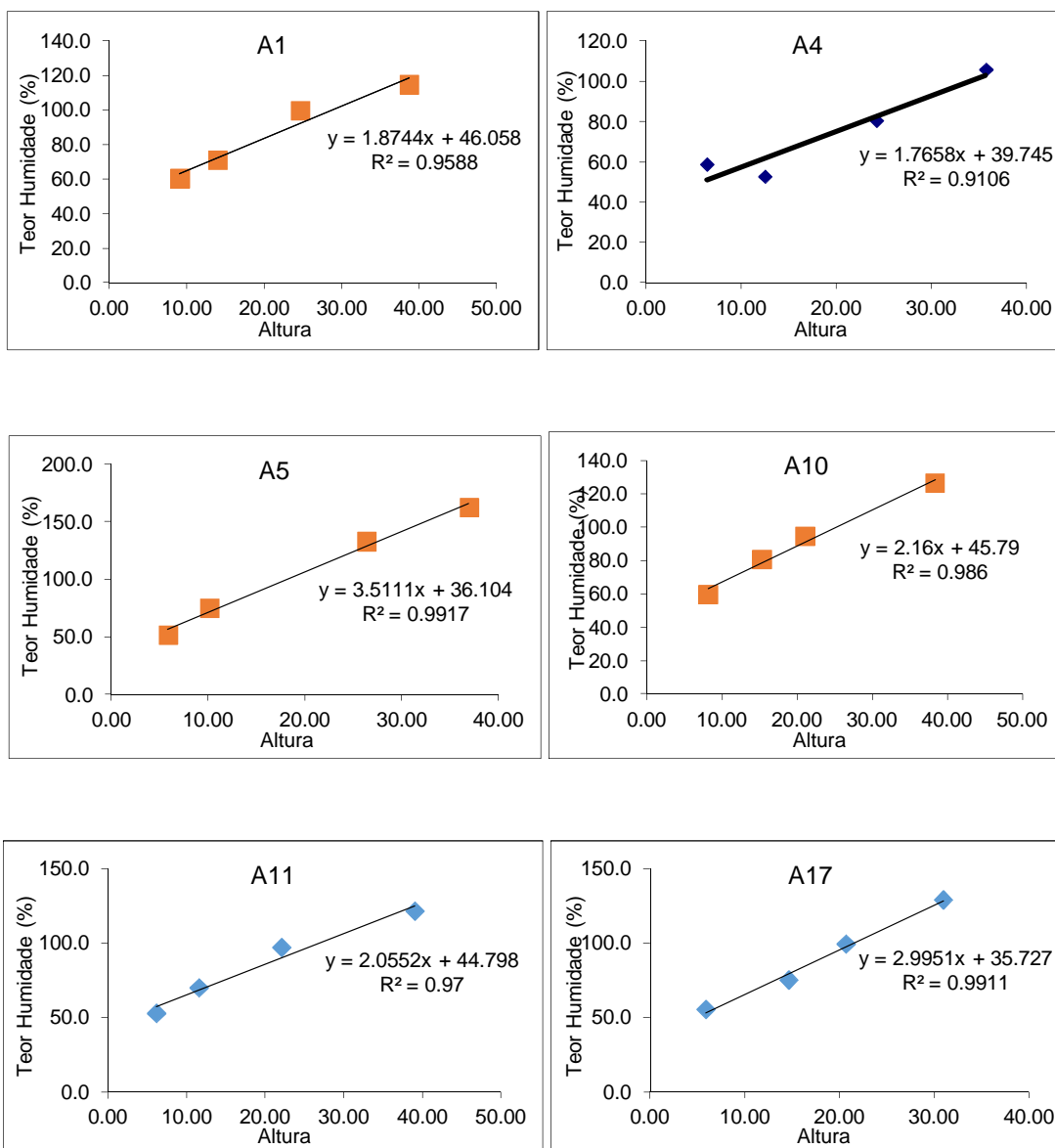
- York, 16, 58–81. http://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3_5
- Mahmoudi, S., Bennour, A., Meguebli, A., Srasra, E., & Zargouni, F. (2016). Characterization and traditional ceramic application of clays from the Douiret region in South Tunisia. *Applied Clay Science*, 127-128, 78–87. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.010>
- Mahmoudi, S., Srasra, E., & Zargouni, F. (2015). Identification and Ceramic Application of Some Tunisian Clays. *Open Access Library Journal*, 02(01), 1–8. <http://doi.org/10.4236/oalib.1100998>
- Manning, D. A. C. (1995). *Introduction to Industrial Minerals* (1.^a ed.). London: Chapman & Hall.
- Mansa, R., Dzene, L., Quintela, A., Rocha, F., & Detellier, C. (2016). Preparation and characterization of novel clay/ scleroglucan nanocomposites. *Applied Clay Science*, 126, 235–244. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.021>
- Meier, L., & Nüesch, R. (1999). The Lower Cation Exchange Capacity Limit of Montmorillonite. *Journal of colloid and interface science*, 217(1), 77–85. <http://doi.org/10.1006/jcis.1999.6254>
- Meira, J. M. L. (2001). Argilas: O que são, suas propriedades e classificações. *Visa Consultores*, 7. Obtido de http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf
- Messadi, A. M., Mardassi, B., Ouali, J. A., & Tourir, J. (2016). Sedimentology, diagenesis, clay mineralogy and sequential analysis model of Upper Paleocene evaporite-carbonate ramp succession from Tamerza area (Gafsa Basin: Southern Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*, 118, 205–230. <http://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.02.020>
- Method 7000B. (2007). Flame Atomic Absorption Spectrophotometry.
- Muchangos, A. dos. (1999). *Moçambique, Paisagens e Regiões Naturais*. Maputo.
- Murray, H. H. (1999). Applied clay mineralogy today and tomorrow. *The Mineralogical Society*, 34, 39–49.
- Orey, F. L. C. D'. (1978). *A genese das mineralizações cuproniquelíferas da Edmundian, Vila de Manica, Moçambique, Partes I, II, III*. Lisboa.

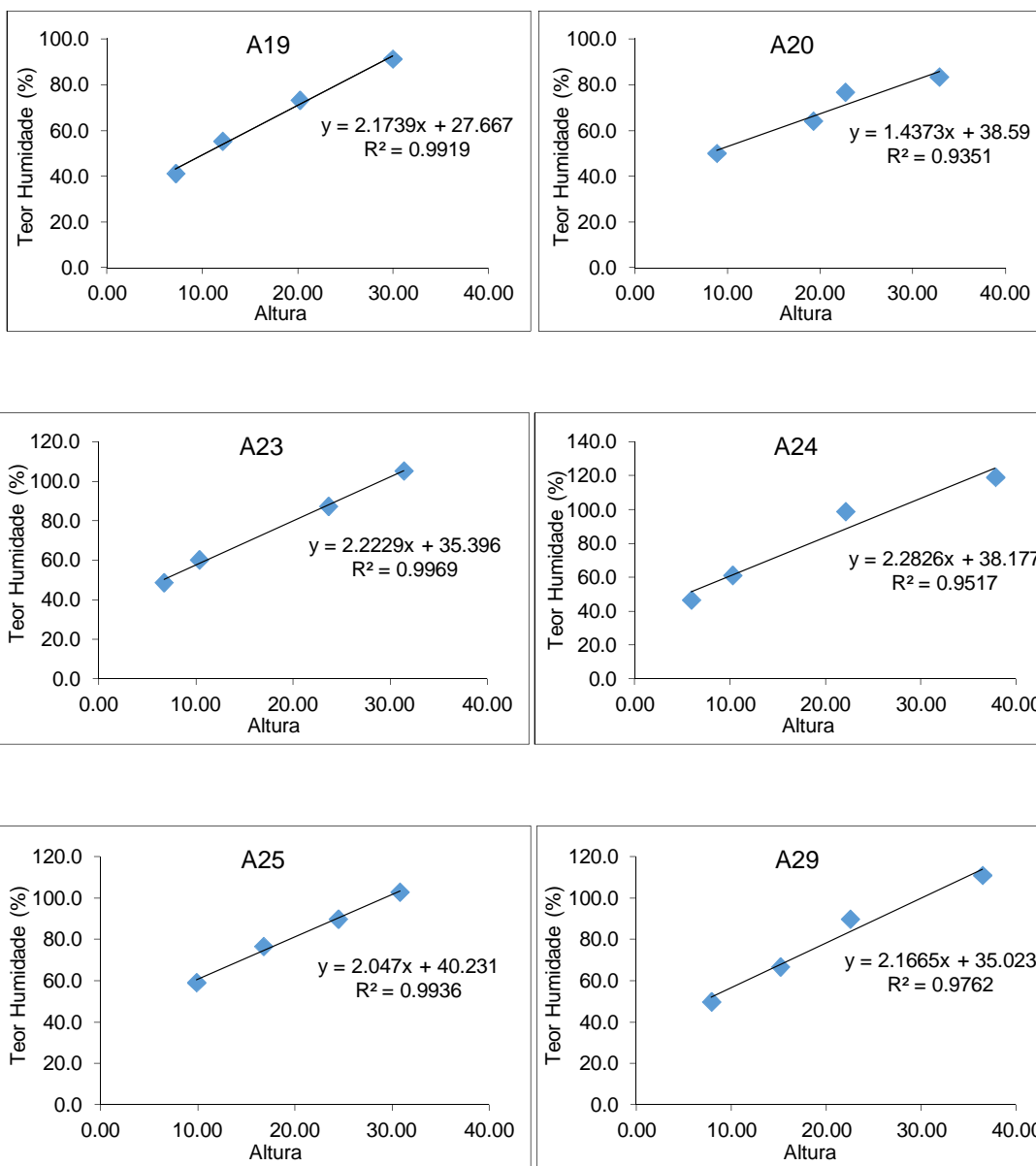
- Orey, F. L. C. d'. (1992). Origem, transporte e deposição do ouro em Manica (Moçambique). *Universidade Nova de Lisboa*, 39–64. Obtido de http://run.unl.pt/bitstream/10362/4496/1/CT_11_03.pdf
- Rocha, F. J. F. ., & Gomes, C. . (1994). Paleoenvironment of the Aveiro region of Portugal during the Cretaceous, based on clay mineralogy. *Dep. Geociencias, Universidade de Aveiro*, 187–194. Obtido de <http://home.uevora.pt/~lopes/Artigos/04.pdf>
- Rocha, F. J. F. T. (1993). *Argilas Aplicadas a Estudos Litoestratigráficos e Paleoambientais na Bacia Sedimentar de Aveiro*. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro.
- Rollinson, H. (1993). *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. England: Longman Singapore Publishers (Pte) Ltd.
- Santos, A. C. T. Q. dos. (2011). *Maturação de Lamas Vulcânicas Açorianas e a Sua Aplicação em Peloterapia*. Universidade de Aveiro.
- Santos, P. de S. (1989). *Ciência e Tecnologia de Argilas* (2.^a ed., Vol. 1). São Paulo: Edgard blucher LTDA.
- Santos, P. de S. (1992). *Ciência e Tecnologia de Argilas* (2.^a ed., Vol. 2). São Paulo: Edgard Blucher LtDa.
- Shackleton, R. M. (1993). Tectonics of the Mozambique Belt in East Africa. *Geological Society, London, Special Publications*, 76, 345–362. <http://doi.org/10.1144/GSL.SP.1993.076.01.17>
- Silva, A. C. S. (2013). *Definição de padrões de plasticidade de solos através do cone de penetração, por comparação com o método de Casagrande*. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Obtido de http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/4618/1/DM_AnaSilva_2013_MEGG.pdf
- Terroso, D. L. G. de F. (2005). *Argilas / Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores) : Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia*. Universidade de Aveiro.
- Trindade, M. J. F. (2007). *Geoquímica e Mineralogia de Argilas da Bacia Algarvia : Transformações Térmicas*. Universidade de Aveiro.

- Vasconcelos, L. (2014). Breve apresentação sobre os recursos geológicos de Moçambique, 869–874. Obtido de <http://www.lneg.pt/iedt/unidades/16/paginas/26/30/185>
- Velde, B. (1992). *Introduction to clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance* (1.^a ed.). London: Chapman & Hall.
- Velho, J. L. (2003). *Mineral Fillers for Paper. Why, What, How.* (1.^a ed., Vol. 1). Tecnicelipa.
- Velho, J. L. (2005). *Mineralogia industrial-Princípios e aplicações*. Lisboa: LIDEL-Edições técnicas LDA.
- Velho, J. L. (2015). *Caulino - Mineral Industrial, 1ª Parte: Mineralogia e Génese* (Geociência). Coimbra: Simões e Linhares.
- Velho, J. L. (2016). *Caulino - Mineral Industrial, 2ª Parte: Processamento e propriedades* (Geociência). Coimbra: Simões e Linhares.
- Velho, J. L., Gomes, C. F., & Romariz, C. (1998). *Minerais Industriais - Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações, Especificações, Produções e Mercados*. Coimbra: G.C.-Gráfica de Coimbra, LDA.

ANEXOS

ANEXO I: Análise do limite de liquidez





ANEXO II: Abrasão e índice de abrasividade

Amostra	Vidro Vazio	Vidro + Rede		Rede		Abrasão	índice de Abrasividade
		Inicial	Final	Inicial	Final		
A1	22.8055	26.1078	26.0921	3.3023	3.2866	0.016	51.48
A10	29.1013	32.4047	32.394	3.3034	3.2927	0.011	35.08
A11	21.9497	25.2586	25.2464	3.3089	3.2967	0.012	40.00
A19	28.1285	31.4262	31.4116	3.2977	3.2831	0.015	47.87
A19b	30.8751	34.1845	34.1732	3.3094	3.2981	0.011	37.05
A17	30.8744	34.1781	34.1711	3.3037	3.2967	0.007	22.95
A29	28.1281	31.4429	31.4176	3.3148	3.2895	0.025	82.95
A4	29.1012	32.4044	32.389	3.3032	3.2878	0.015	50.49
A5	21.9486	25.2591	25.2542	3.3105	3.3056	0.005	16.07
A24	29.1009	32.4141	32.4012	3.3132	3.3003	0.013	42.30
A25	23.2694	26.5738	26.5676	3.3044	3.2982	0.006	20.33
A23	46.7827	50.0953	50.0759	3.3126	3.2932	0.019	63.61
A20	27.9385	31.2445	31.2376	3.306	3.2991	0.007	22.62

ANEXO III: Difractogramas da fração <2 μm 